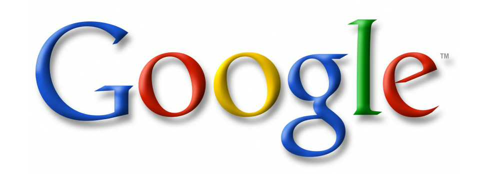
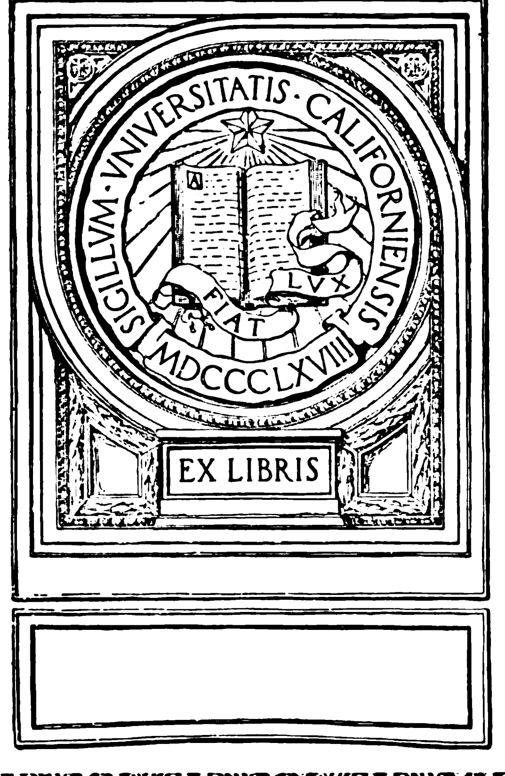
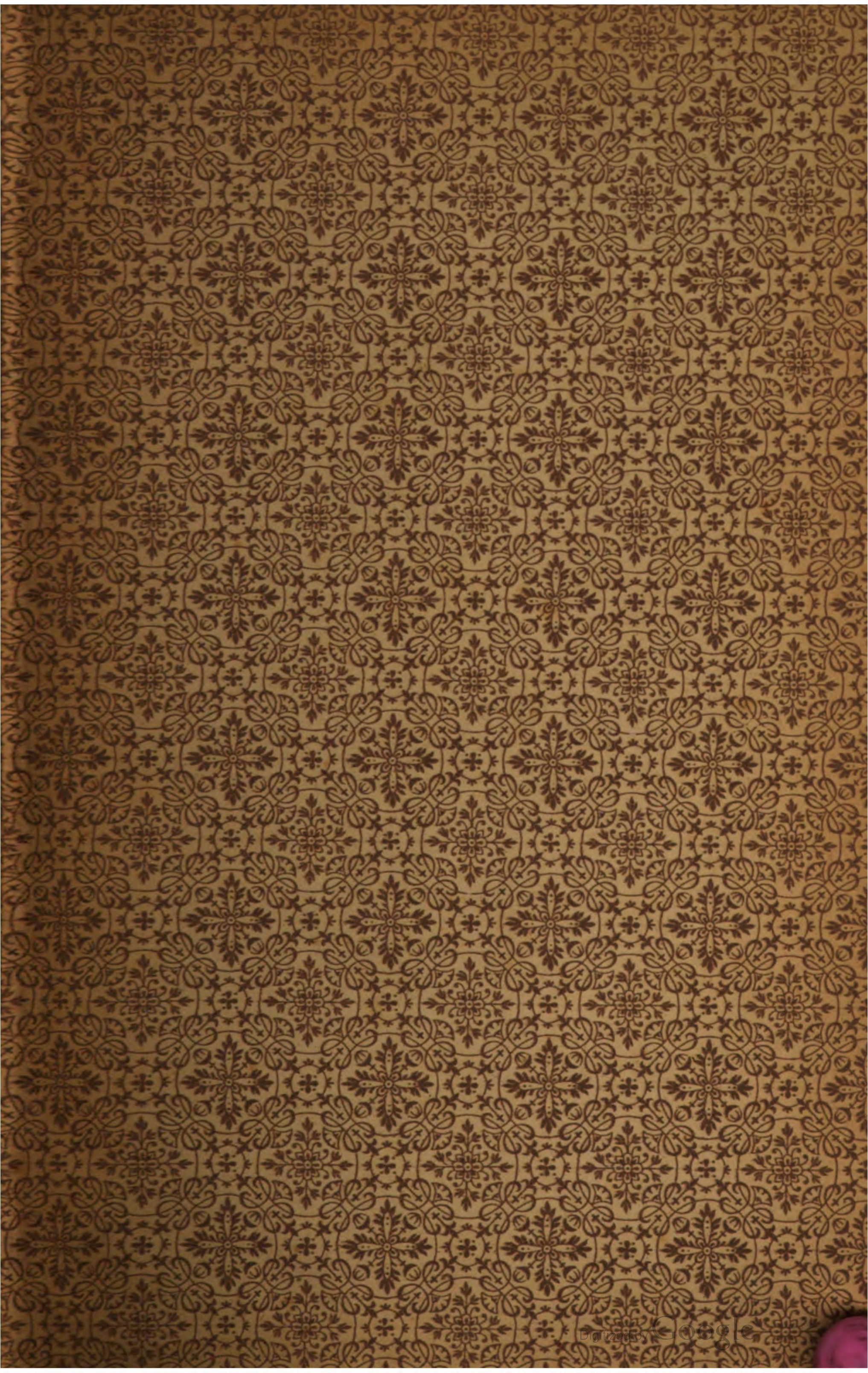





SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



Jahresbericht

der

Pharmacie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein.

Bearbeitet

von

Dr. Heinr. Beckurts

Medicinalrat u. o. Professor a. der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

Unter Mitwirkung

von

Dr. G. Frerichs

Assistent am pharm.-chem. Laboratorium
in Braunschweig.

---

34. Jahrgang, 1899.

(Der ganzen Reihe 59. Jahrgang.)

Göttingen

Vandenhoeck & Ruprecht

1901.



Inhaltsübersicht.

I. Pharmakognosie.

A. Arzneischatz des Pflanzenreichs.

I. Allgemeiner Theil.

Ueber Faserstoffe deutscher Colonien findet sich ein interessantes Material im „Tropenpflanzer“ [1]). So ist dem colonialwirthschaftlichen Comitee aus Lindi in Deutsch-Ostafrika ein Ballen des dort üblichen Ukindu-Flechtmaterials zur Beurtheilung zugegangen, sogenanntes „Crin d'Afrique“ oder „vegetabilisches Pferdehaar“, welches in Ostafrika dadurch hergestellt wird, dass die Blätter von Phoenix reclinata in sehr feine Streifen zerlegt werden. Andere Faserstoffe lieferte eine Hyphaena-Art, ferner die Dattelpalme (Phoenix dactylifera), die Borassus-Palme (Palmyra) und besonders die Raphia-Palme, den Piassava-Bast liefernd, sowie die Sisal. Grosses Interesse beansprucht ferner die Ramie-Faser, über deren Cultur sich eine Abhandlung von Tesca in der Deutschen Colonialzeitung [2]) findet. Die Faser heisst auch „Rhea“ oder „Chinagras“ und vereinigt in sich die Eigenschaften der Baumwolle, des Bastes und der Seide, sie stammt von Boehmeria-Arten, besonders von B. nivea und B. tenacissima. Kamerun und Deutsch-Neu-Guinea sind für den Anbau dieser Faserpflanzen vorzüglich geeignet. Es hat sich bereits eine Gesellschaft zur Einführung der Cultur der Faser in diesen Schutzgebieten gebildet. Für Deutsch-Südwestafrika kommt eine Sanseviera-Art in Betracht, welche sehr faserreiche, parenchymarme Fasern besitzt. Als Faserpflanzen unserer Schutzgebiete sind endlich noch Bananen, Ananas, Agavearten, mehrere Tiliaceen und Malvaceen, sowie der Affenbrodbaum zu erwähnen.

Neue Nutzpflanzen Ostafrikas wurden im Notizbl. d. Berl. botan. Gartens beschrieben und zwar: *Mascarenhasia elastica* K. Schum. (Apocyneae), ein Kautschukbaum, der sehr brauchbaren Kautschuk liefert und von dem man hofft, dass er sich leicht

1) Tropenpflanzer II 1899. Nr. 1.
2) Deutsche Colonialzeitung XII 1899. Nr. 2.

wird cultiviren lassen. *Canarium Liebertianum* Engl. liefert ein aus der Rinde ausschwitzendes Harz, welches dem Olibanum des Handels ähnlich riecht und als Handelsartikel vielleicht geeignet erscheint. *Erythrophloeum guineense* Don. (Caesalpiniaceae) liefert ein technisch werthvolles Holz und eine sehr giftige Rinde, welche Erythrophloeïn enthält. *Cordyla africana* Laur. (Leguminosae) liefert als Obst sehr schätzbare Früchte.

Ueber *einige neuere Producte vom oberen Congo* finden sich Mittheilungen von Thiselton Dyer[1]). Es befindet sich darunter eine neue Sorte *Copal*, dessen Stammpflanze als *Trachylobium De Wewrianum* Laur. bezeichnet wird. Dem Aussehen nach kommt dieser Copal am nächsten dem Inhanbanecopal von *Copaifera Gorskiana* Benth., ist aber sowohl von diesem als vom *Ogeagummi* der Goldküste, das angeblich von einer Daniella stammt und mit dem Congocopal Aehnlichkeit besitzt, verschieden. Nach einer Untersuchung von Ingham, Clarke & Co. hat es einen Schmelzpunkt von 300—320°, brennt gut und wird beim Schmelzen leicht fasrig wie weicher Manilacopal. Andere neue Congoproducte stellen verschiedene Kautschuks von Landolphiaarten, zum Theil in Blöcken und von erstaunlich feiner Qualität, dar. Nach einer Notiz von Laurent gebraucht man im Congogebiete den Saft von *Costus loccanasianus* zur Coagulation des Kautschuks. Von der Goldküste wird eine neue Jutefaser annoncirt, die von *Hibiscus lunariaefolius* stammt. Die Pflanze wächst in Massen eine Tagereise von Aburi.

Heckel[2]) hat im Verfolge seiner Untersuchungen über unbekannte oder wenig bekannte *fettreiche Samen der französischen Colonien* diverse neue interessante Beobachtungen in Bezug auf deren Bau gemacht. Besonders merkwürdig ist der Nachweis secretorischer Behälter mit öligem Inhalte in den Cotyledonen, im Stämmchen und in der Gipfelknospe von Pongamia glabra Vent. Die beiden Cotyledonen der nierenförmigen, gewölbten Samen zeigen auf dem Querschnitte deutliche dunkelgelbe Punktirungen in gelblichem Grunde. Die dicksten finden sich in einer Linie vereinigt, die längs dem Rande der Cotyledonen, wenig unterhalb der Epidermis verläuft; gegen die centrale Partie zu werden sie kleiner. Bei mikroskopischer Untersuchung eines Schnittes findet man recht dickwandige Zellen, welche sphärische oder eiförmige Stärkemehlkörnchen mit punktförmigem Hilum einschliessen. An der Innenwand sieht man Kügelchen oder Streifen von Fett, welche Aleuron mit kleinen Krystallen enthalten. Einzelne sehr kleine, längliche und schmale Zellen enthalten ausser Amylum und Oel auch grosse Oxalatkrystalle von verschiedener Form. In dieser Parenchymmasse finden sich sehr dicht bei einander die Secretionsbehälter, von denen häufig zwei mit einander verschmolzen sind. Sie werden von abgeplatteten,

1) Kew Bulletin 1899. 139.
2) Compt. rend. 128 Nr. 15. S. 945.

von den Nachbarzellen sehr differenten Zellen begrenzt, die sich mitunter papillenförmig in das Innere der Behälter verlängern und oft an ihren Rändern Spuren von Zellwandungen zeigen. In den Behältern findet sich nur eine homogene Masse von fettem Oel, kein Amylum. Derartige Organe sind bisher nicht in Leguminosen angetroffen; die entsprechenden Behälter in Guttiferen und Dipterocarpeen schliessen bekanntlich einen ganz anderen Inhalt ein, während es sich hier um wahre Oelcisternen handelt. Ausserdem hat Heckel in mehreren fetten Endospermen verschiedener Familien (Myristicaceae, Bixaceae) reticulirte Zellen constatirt, die sehr an diejenigen des Thallus von Marchantia polymorpha erinnern. Heckel fand sie in *Ochocoa Gaboni* Pierre (*Scyphocephalium Ochocoa* Warburg), einer afrikanischen Myristicacee, und in einer von ihm zuerst beschriebenen Pflanze derselben Familie aus Französisch-Guyana (*Virola Micheli* Heckel), sowie in *Hydnocarpos anthelminthica* Pierre, einer Bixacee von Cochinchina. In allen drei bilden sie ein mehr oder weniger anastomosirendes Netz, das bei Ochocoa Gaboni ausschliesslich an der Peripherie, bei den beiden anderen in dem ganzen Endosperm sich findet. Auffällig ist, dass ganz nahestehende Species diese eigenthümlichen Zellen nicht zeigen. So fehlen sie in Hydnocarpos Wightiana (Indien) und in *Virola sebifera* Aubl., obschon letztere in derselben Gegend wie Virola Micheli wächst. In dem Endosperm, das diese reticulirten Zellen einschliesst, kommen in reifen Samen niemals Amylum und feste oder flüssige Fettkörper zusammen in einer Zelle vor, wie solches bei den reifen Samen vieler exotischer Gewächse der Fall ist. Vor der Reife findet sich Amylum in Zellen, welche reticulirt werden, aber es verschwindet frühzeitig mehr und mehr mit der Bildung der verholzten Streifen.

Untersuchung einiger indischer Pflanzen; von S. Camphuijs[1]) Holz von *Mensewa Kloewason.* Der braungefärbte Bast zeigt unter dem Mikroskope Sklerenchymbündel, Amylum, Krystalle von Calciumoxalat und Oeltröpfchen. Das Holz zeichnet sich aus durch grosse Gefässe, verdicktes Holzparenchym und dreireihige Markstrahlen. Das durch Petroleumäther entfettete Holzpulver wurde mit 96%igem Alkohol ausgezogen, das Extract mit Schwefelsäure behandelt, der Auszug mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Es resultirte nach dem Verdampfen des Aethers ein fast farbloser unkrystallinischer Rest, welcher mit Schwefelsäure ein in Alkohol lösliches Salz bildete. Ebenso liess sich mit Pikrinsäure eine krystallinische Verbindung herstellen. Bei den physiologischen Versuchen wurde das ursprüngliche Pulver mit Wasser bei 40—50° ausgezogen und mit diesem Auszuge getränktes Brod an Mäuse verfüttert; es schien nicht tödtend zu wirken. Ebenso reagirten Frösche

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. Chemie en Toxikol. 1899, November.

nicht auf eine subcutane Einspritzung des essigsauren Alkaloïds. Die Uebereinstimmung in den Eigenschaften des schwefelsauren und pikrinsauren Salzes lässt nur auf ein Alkaloïd schliessen. *Boewa Kratok.* Kleine Früchte von hell- und dunkelbrauner Farbe ohne besonderen Geruch und Geschmack. Die mikroskopische Untersuchung zeigte Palissadengewebe und viel Amylum in den Samenlappen, sehr ähnlich dem Amylum der Solaneen. Die chemische Untersuchung constatirte eine krystallinische Fettsäure, aber die Abwesenheit von Alkaloïden, Bitterstoffen und Glykosiden oder phenolartigen Körpern. Das Pulver der Früchte wurde 24 Stunden mit Wasser macerirt, mit der Colatur Brod getränkt und an Mäuse verfüttert. Vergiftungserscheinungen konnten nicht beobachtet werden. *Bidjinga.* Kleine Früchte. Die chemische Untersuchung ergab die Abwesenheit von phenolartigen Körpern und Alkaloïden. Das mit Petroleumäther entfettete Pulver wurde mit Alkohol (96 %) ausgezogen, das nach dem Verjagen des Alkohols erhaltene Extract mit angesäuertem Wasser gemischt und nach dem Filtriren mit Aether ausgeschüttelt. Der zurückbleibende Verdampfungsrest ohne bitteren Geschmack war zu gering, um auf Glycoside untersucht zu werden.

Aus Indien wird die interessante Notiz mitgetheilt, dass die bisher nicht besonders erfolgreiche *Cultur von Jalape und Ipecacuanha* durch die Entdeckung eines grossen Lagers von mineralischem Dünger (Kalkphosphat) im südlichen Theile der Halbinsel in eine neue Aera eingetreten ist. Nach Untersuchungen, welche Hooper[1]) in Utacamund ausführte, wirkt Phosphatdüngung nicht allein günstig auf die Grösse der Jalapenknollen, sondern auch auf deren Harzgehalt. Ipecacuanha verhält sich in Bezug auf die Entwicklung der oberirdischen Stengel fast vollkommen gleich, mögen die Pflanzen mit Phosphaten, Stallmist oder überhaupt nicht gedüngt sein. Dagegen giebt die Wurzel bei Düngung fast den doppelten Ertrag. Der Ertrag ist am grössten bei Benutzung von Superphosphat (5,6 g), gleich bei Gebrauch von gepulvertem Phosphat oder Stallmist (5,3 g) gegen 2,6 g ohne Düngung.

Holmes[2]) machte Mittheilungen über die „Materia medica" des Museums der Pharmaceutical Society, worin er die *Thee- und Cocablätter* der Sammlung bespricht. Hiernach ist indischer Thee constant reicher an Coffeïn und Gerbsäure; chinesischer enthält im Durchschnitt 3½ bis 3¾ %, indischer 4¾ % Coffeïn; der Tanningehalt ist bei jenem 9, bei diesem 13 %. Sogenannte Theeblüthen bestehen aus den Haaren der unaufgeschlossenen Blattknospen bei der Bereitung des Peccoblüthenthees, zu welchem nur die zartesten Blätter benutzt werden. Ein eigenthümliches Product ist der „Alte Manns Augenbrauenthee" der Chinesen, er

1) Pharm. Journ. 1899, April 29, S. 384.
2) Ebenda. Nov. 25, S. 495.

bildet kleine Bündel, die aus 12 oder mehr Schnüren zusammengedrehter Theeblätter bestehen. Als Pflanzen, deren Blätter in verschiedenen Ländern zu Theeaufgüssen benutzt werden, nennt Holmes: Catha edulis Forsk (Abyssinien, Arabien), Vaccinium uliginosum (Bathumthee), Angraecum fragrans (Bourbonthee), Stachytorpheta jamaicensis (Brasilien), Cyclopia genistoïdes (Cap- oder Buschthee), Ledum latifolium (Labradorthee) Gaultheria procumbens (Bergthee), Ceanothus americanus (Newjerseythee), Monarda didyma (Oswegothee), Ilex paraguayensis (Paraguaythee) und Capraria biflora (westindischer Thee). Von *Erythroxylon* werden in Indien *E. Coca var. novogranatensis* und *E. bolivianum* angebaut. Die erstere hat dünne, blassgrüne Blätter, blüht sparsam und ihre Beeren werden gleich roth; sie giebt mehr Blätter als E. bolivianum, die breitere, dunkelolivengrüne Blätter, reichlichere Blüthen und Früchte trägt und deren Beeren bis kurz vor der Reife gelb bleiben und nicht hellkirschroth, sondern mehr orangeroth werden.

Dadysett[1]) hat auf dem internationalen Otologencongresse über 27 in Ostindien beim Volke gebräuchliche *Mittel gegen Ohrenkrankheiten,* besonders Catarrh und Furunculose des äusseren Gehörganges Mittheilungen gemacht. Die Mehrzahl der Mittel sind Pflanzensäfte oder aus vegetabilischen Drogen bereitete Olea cocta. Unter den Pflanzensäften befindet sich der unter dem Namen Phudina bekannte Saft von Mentha sativa und der Tûlsi genannte Saft von Ocymum sanctum und der von Cleome viscosa (sog. Tihrim). Der ausgepresste Saft von Datura alba und Lilium album wird von den Ghattis bei Ohrenschmerzen gebraucht, der der Blätter und Blüthen von Jasminum grandiflorum (nach Dadysett nicht ohne Erfolg) bei suppurativer Entzündung des Mittelohrs. Ein Oleum coctum der durch ihren Thymolgehalt ausgezeichneten Ptychotis Ajowan gilt als Specificum gegen subjective Ohrgeräusche; ein solches der Frucht von Trichosanthes palmata Roxb. (Fam. Cucurbitaceae) bei Geschwüren im Ohr. Wirklichen Werth scheint nur der geringste Theil der Mittel zu haben.

Niederländisch-Indische Pflanzenstoffe, welche von pharmaceutischem Interesse sind, wurden von Boorsma[2]) untersucht. Acanthaceae: In den Blättern von *Andrographis paniculata* Nees fand Verf. zu 4,8 % einen N-freien, krystallisirbaren, nicht glykosidischen Bitterstoff, „Andrographid". In den Blättern des bei parasitären Hautkrankheiten in Ostindien vielbenutzten *Rhinacanthus nasutus* L. wurde neben Spuren eines nicht giftigen Alkaloïds Cumarin gefunden, in *Justicia Gendarussa* L. ein physiologisch wenig actives Alkaloïd. Das von Hooper in *Justicia adhatoda* L. gefundene Alkaloïd „Vasicin" wurde von Boorsma näher untersucht. Oleaceae: In den Blättern von *Fraxinus Eedenii* Boerl.

1) Lancet 1899, Sept. 16. S. 481.
2) Mededeel. uit's Lands Plantentuin; durch Ber. pharm. Litt. der Deutsch. Pharm. Ges. 1898.

et Koord., welche als Opiumsurrogat gebraucht werden, wurde ein activer Stoff nicht entdeckt. Auch in anderen Oleaceen, so: *Jasminum*-Arten, *Olea glandulifera* Wedd., *Chionanthus montana* Bl., *Ligustrum robustum* Bl. und *Nyctanthes arbor tristis* L. fand Boorsma keine physiologisch wirksamen Stoffe. Bignoniaceae: In *Tecoma ceramensis* T. et B., *T. speciosa* DC. und *T. stans* Juss. wurden Alkaloïde nachgewiesen, welche auf Frösche lähmend wirkten. Die Rinde von *Stearospermum chelonoïdes* DC. enthält einen N-freien Bitterstoff, welcher möglicherweise mit dem von Claassen in *Catalpa bignonoïdes* gefundenen „Catalpin" identisch ist. Scrophulariaceae: *Curanga amara* Juss. enthält in den Blättern ca. 2 % eines bitteren Glykosids „Curangin", welches noch der physiologischen Erforschung harrt. Loganiaceae: Aus *Spigelia anthelmia* L. wurde ein nicht krystallisirbares, vom Strychnin und Gelsemin verschiedenes, stark giftiges Alkaloïd „Spigeleïn" isolirt, welches in Gaben von 0,5 mg Meerschweine tödtet. In dem Samen von *Fagraea imperialis* Miq. sind nach Boorsma ein nicht glykosidischer Bitterstoff „Fagraeïd" und ein Alkaloïd „Fagraeïn" enthalten, welche beide nicht giftig sein dürften. Menispermaceae: In den Samen von *Cyclea peltata,* einer Pflanze, deren Wurzel und Blätter als Heilmittel gegen Unterleibsleiden benutzt werden, fand Boorsma 2,5 % eines sehr bitteren, nicht krystallisirbaren Alkaloïds „Cycloin", welches in vieler Beziehung dem Buxin ähnlich ist.

Ueber Theecultur und Chinapflanzungen auf Java entnehmen wir aus einem längeren Artikel der „Deutsch. Colonialbl." über die Landwirthschaft auf Java das Folgende: Man kennt auf Java drei Qualitäten Thee: Pecco, das kleine, ganz junge Blatt, das sich noch nicht aufgeschlossen hat; Pecco Souchon, die zwei jüngsten Blätter, die sich zum Theil schon entwickelt haben, und Souchon, die Blätter, die schon voll entwickelt, aber noch zart sind. Der gepflückte Thee wird erst etwas angetrocknet, dann in den Rollmaschinen aufgerollt, darauf etwas fermentirt, oder besser gesagt, mittelst Durchlüftung gefärbt, darauf im Sirocco, einem Ofen, getrocknet, sortirt, in Kisten verpackt und verlötet. Die Pflanzmethode für Chinabäume ist die folgende: Der sehr feine Samen wird in stark beschatteten Samenbeeten breitwürfig ausgestreut. Die in der Regel rasch aufgehenden Pflänzchen werden in den Beeten belassen, bis sie etwa handhoch sind, worauf sie in die Baumschule mit geringerer Beschattung umgepflanzt werden. Hier bleiben sie bis zum Alter von zwei Jahren, dann werden sie in vorher vorbereiteten Löchern ziemlich eng aneinander ausgepflanzt. Nach drei Jahren kann man die ersten, etwas unterdrückten Bäumchen, die wenig Aussicht haben, sich gegen ihre grösseren Genossen zu halten, herausnehmen, und zwar geschieht dies bei der Ledgeriana mit der Wurzel. Einige Plantagenbesitzer reinigen die jungen Bäume von den zu weit unten befindlichen Zweigen und nehmen auch von diesem die Rinde, während andere diese Methode nicht für richtig halten, sondern

es den Bäumen selbst überlassen, sich zu reinigen, da die Zweige, die kein Sonnenlicht erhalten, allmählig vertrocknen. So wird von Jahr zu Jahr die Pflanzung mehr „verdünnt", bis schliesslich nur noch die besten Bäume übrig bleiben. Die Succirubra wird weiter gepflanzt, da sie als junger Baum nicht benutzt wird. Sie wächst schnell und meist senkrecht in die Höhe, während die Ledgeriana sehr die Neigung zur Verästelung und zu krummem Wuchs hat. Nach acht Jahren ist die Succirubra ein grosser, schöner Baum und kann benutzt werden. Er wird möglichst dicht über der Erde abgehauen und wird in Stücken von bestimmter Länge abgeschält; die Wurzeln bleiben im Boden. — Wenn der Boden zu sehr ausgenutzt ist, um noch eine weitere Chinapflanzung zu gestatten, baut man Thee, oder man pflanzt denselben schon zwischen die Succirubrabäume, damit man schnell wieder Ertrag vom Boden hat. — Um den Anbau von Ledgeriana auch auf weniger gutem Boden möglich zu machen, hat man mancherlei Versuche gemacht. Zur Anwendung kommt das Pfropfen der Ledgeriana auf die Succirubra, doch treten bei dieser Methode vielfach Entartungen auf. Die Zubereitung der Ledgeriana zur Verschickung ist folgende: Der Stamm des abgeschlagenen oder ausgerodeten Baumes wird geklopft, worauf die Rinde sich löst und abgezogen werden kann. Diese Stücke werden in Schuppen, die mit beweglichen Kästen versehen sind, welche auf Laufbrettern aus dem Schuppen heraus in die Sonne gebracht werden können, angetrocknet und schliesslich in einem Ofen (Sirocco) auf 120° C. erhitzt. Die trockenen Stücke werden dann (falls sie nicht unzerkleinert zur Versendung kommen) zerschlagen, fein gestampft und in einer Mühle gemahlen und endlich als Pulver in Säcken festgestampft. — In Bandong hat sich jetzt eine Chininfabrik etablirt. Die Gouvernements-Versuchsstation für Chinabau in Tirtasari (Director Lotzy) hat festgestellt, dass sich in den Blättern der Ledgeriana ebenfalls Chinin befindet; es ist vielleicht der Zukunft vorbehalten, aus diesen Blättern einen leidlich schmackhaften Thee zu bereiten, der die Wirkung des Chinins ohne den üblen Geschmack desselben in sich vereinigt [1]).

Von weniger bekannten *mexikanischen Drogen* ist *Rhamnus Humboldtianus,* sog. *Capulincillo,* erwähnenswerth, ein in verschiedenen Provinzen Mexikos sehr verbreiteter Baum, dessen Rinde man curareartige Wirkung zuschreibt und bei der Behandlung von Hydrophobie und Tetanus, allerdings mit nicht eclatantem Erfolge anwendet. Die Früchte dieser Rhamnusart enthalten ein fettes, nicht trocknendes, angenehm schmeckendes, geruchloses und ungiftiges Oel, das einen mexikanischen Handelsartikel von Bedeutung darstellt. Als *Cozticpatli* oder *Lamaron Costicpatli,* gelbe Wurzel, wird die Wurzel von *Thalictrum Her-*

1) Apoth. Ztg. 1899. 601.

nandezii bezeichnet, der man diuretische Wirkung zuschreibt. Ausser dem gelben Farbstoff enthält sie angeblich ein eigenthümliches, in Prismen krystallisirendes Alkaloïd und ein grünliches, unangenehm riechendes Harz. Unter der Bezeichnung *Cuajióte* fasst man mehrere Burseraceenharze zusammen, die von den Eingeborenen bei Verletzungen durch Scorpione gebraucht werden. Sie bilden geruchlose, bitter und scharf schmeckende, weisse oder gelbliche Thränen oder unregelmässige Stücke. Innerlich wirken sie wie Gummigutt. Als *Chilnanxochitl* bezeichnet man die holzige, verzweigte Wurzel von *Lobelia laxiflora var. angustifolia*, welche nach Morales Lobelin enthält und äusserlich als hautröthendes Mittel dient. Von *Schinus molle* dienen in Mexiko Blätter, Früchte und Gummiharz als Arzneimittel. Die beiden ersten liefern bei der Destillation ein farbloses ätherisches Oel von 0,852 spec. Gew., das bei Gonorrhöe nutzbar ist. Das Gummiharz ist weiss oder farblos, von bitterem und scharfem Geschmacke, schmilzt bei 40° und giebt mit Wasser eine Emulsion. Das Harz ist gelb, halbflüssig, in Alkohol löslich und wirkt nach Orvagnano in therapeutischen Dosen (zu 0,1 in Pillen) als kräftiges Purgans. Grössere Dosen führen zu Magen- und Darmentzündung [1]).

Medicinalpflanzen Brasiliens beschrieb Peckolt [2]) in Pharmaceutical Archives folgende: *Cissampelos fasciculata* Benth. (gutes Mutterkraut, Knollen-Butua), eine kletternde Schlingpflanze, deren ausgepresster Fruchtsaft als kühlendes Diureticum, deren Presssaft der Blätter gegen Diarrhöe, Leucorrhöe und Gonorrhöe dient. Die Wurzel wird bei Wechselfiebern, Verschleimung, Leucorrhöe, Metrorrhagie und Albuminurie angewendet. Peckolt fand darin ein krystallinisches Princip, welches die Reactionen des Buxins gab. Von Myristicaceen werden besprochen: *Myristica platysperma* Spruce, ein bis 14 m hoher Urwaldbaum, dessen Früchte als Haemostaticum bei uterinalen Blutungen dienen. — *M. sebifera* Swartz „Talgbaum", ein bis 15 m hoher Baum, der beim Verwunden einen rothen Saft liefert. Die Samen sind so fettreich, dass die Früchte auf Stöcke gereiht, als Fackeln benutzt werden. Das Fett, „Ucuubatalg", wird nicht ranzig, es schmeckt butterähnlich; es dient gegen Rheumatismus, Keuchhusten und als Umschlag bei Contusionen. Die Blätter dienen als Thee gegen Dyspepsie und Kolik, der rote Saft wird gegen Zahncaries, Angina und Erysipel verwendet, das Decoct der Rinde dient zur Waschung alter Wunden. — *M. theiodora* Spruce. Die Blätter besitzen einen dem des indischen Thees ähnlichen Geruch und werden wie dieser benutzt. — *M. macrophylla* Spr. liefert ebenfalls Pflanzentalg, ebenso *M. surinamensis* Roland, „Para-Muscatnuss"; Samen ein Emolliens. — *M. Becuhyba* Schott, „Fettbaum", liefert rothen Saft, der ausser Harzen, Becuibasäure,

1) Bull. de Pharm. de Brux., pag. 269; Pharmaceutical Journ., 1899 Oct. 21 pag. 377. 2) Pharm. Archives I 1898. Nr. 9—10.

specifischer Gerbsäure etc. auch eine Substanz enthält, welche Verf. als krystallinisches, seidenglänzendes Pulver erhielt.

Ferner beschrieb Peckolt[1]) eine Reihe sehr wichtiger *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens* aus den Familien der Simarubaceae und Burseraceae. Von Simarubaceen kommt zunächst in Betracht *Quassia amara* L., von welcher in der Heimath nicht nur das Holz, sondern auch die Rinde, Wurzel, Blätter und Frucht medicinische Verwendung finden. Mehrere *Simaruba*-Arten, kleine Bäume, Halbsträucher oder Sträucher, deren meist bittere Stamm- und Wurzelrinde als Ersatz der Quassia sowie als Adstringentien und fieberwidrige Mittel im Gebrauch sind. Von besonderem Interesse sind hier *S. Cedron* Planch. und *S. amara* Aubl. var. *opaca* Engl. Von ersterer Pflanze sind alle Theile bitter, am stärksten die Samen, welche nachgewiesenermaassen gegen die Bisse von Schlangen und Spinnen, Scorpion- und Wespenstiche etc. wirksam sind. Man nimmt von der Tinctur (1 Samen auf 240 g Alkohol) viertelstündlich 10 Tropfen. Die Tinctur dient ferner gegen Rheumatismus und Gicht, in höheren Dosen soll sie toxisch wirken. Das bittere Princip bildet seidenglänzende Nadeln und ist jedenfalls mit dem Cedrin von Tanret identisch. — *S. amara* Aubl. var. *opaca* Engl. ist ein bis 14 m hoher Urwaldbaum, dessen Rinde ein gutes Adstringens gegen Diarrhöe ist, auch als Clystir gegen Askariden gute Dienste leistet. — *S. versicolor* St. Hil. besitzt Blätter und Rinde von scharfem, ekelerregendem Bittergeschmack. Die frischen Blätter dienen innerlich und äusserlich gegen den Biss der Klapperschlange, auch als Anthelminticum und Wundmittel. Rinde gegen Wassersucht. — *Picraena Vellozii* besitzt in seiner Rinde ein Heilmittel gegen Wechselfieber. — *Picramnia camboita* Engl., ein bis 30 m hoher Urwaldbaum, besitzt grosse Fruchttrauben mit schwarzrothen, zwei bis dreisamigen Früchten von ca. 2,2 g Gewicht. Diese Früchte wurden von Peckolt eingehend untersucht; er fand darin u. a. eine krystallinische Fettsäure, die er Picramnin nennt und die ohne Zweifel mit der Arnaud beschriebenen „Taririnsäure“ aus *Picramnia* Sou identisch ist. Das Decoct der Blätter ist ein Tonikum und mildes Adstringens und dient auch als Injection bei Leucorrhöe und Gonorrhöe. — *P. ciliata* Mart., liefert fieberwidrige Rinde; die Rinde von *Marupa Franconea* Miers wirkt schmerzstillend sowie als Heilmittel bei Erbrechen, Dysenterie und Diarrhöe. Von Burseraceen kommen in Brasilien 40 Arten vor, welche fast sämmtlich reich an balsamisch-harzigen Substanzen sind und fast alle, besonders aber die *Protium*-Arten zum Sammeln von Elemi dienen. Auf diese Weise bildet das brasilianische Elemi ein mixtum compositum vieler *Protium*-Harze. In Betracht kommen folgende Arten: *Bursera leptophloës* Engl., *Icicopsis brasiliensis* Engl., *Protium heptaphyllum* March. var. *brasiliensis* Engl. und var. *venosum* Engl., *P. unifoliolatum* Engl., *P. pubescens* Engl.,

1) Ber. d. d. pharm. Ges. VIII 1898. Heft 10.

P. brasiliense Engl„ *P. multiflorum* Engl., *P. aromaticum* Engl., *P. Warmingianum* March., *P. ovatum* Engl., *P. icicariba* March., *P. almessega* March., *P. Aracouchini* March., P. *Carana* March., *P. divaricatum* Engl., *P. Riedelianum* Engl., *Trattinickia rhoïfolia* Willd. und *Tr. burseraefolia* Mart. Die meisten dieser Arten liefern Elemi oder doch Harze, welche dem Elemi beigemischt werden; die Hauptmenge des „brasilianischen Elemis" kommt von *Protimum icicariba* March., eine baumartigen Strauche, dem das Harz durch spitzwinkelige Einschnitte entzogen wird. Die Harze der genannten Arten dienen im frischen Zustande als Wundbalsame; die Decocte der Blätter und Rinden der meisten Arten werden zu Waschungen von Wunden benutzt.

Ueber die *Heilpflanzen Australiens* brachte Maiden eine Reihe von Mittheilungen bezgl. deren wir auf das Original[1]) resp. die Referate [2]) verweisen.

In einer Abhandlung *über den Werth der mikroskopischen Untersuchungsmethode bei der Prüfung vegetabilischer Drogen* schilderte J. Hockauf[3]) an der Hand einer Reihe von Beispielen die Vortheile, welche die Benutzung des Mikroskops bei botanischen und pharmakognostischen Studien, bei der Prüfung von Drogen, bei der Untersuchung von Geheimmitteln und Specialitäten, in toxikologischen Fällen u. s. w. mit sich bringt. Im besonderen weist er nach, dass die mikroskopische Untersuchungsmethode bei der Prüfung vegetabilischer Drogen sowohl bei der Lösung von praktischen, wie auch bei der Behandlung rein theoretischer Fragen hervorragenden Werth hat, ja unentbehrlich geworden ist. Sie hat an der wissenschaftlichen Begründung der Pharmakognosie hervorragenden Antheil und hat dadurch Beziehungen zu anderen Disciplinen — wie der Pharmakodynamik, internen Medicin, Chemie, gerichtlichen Medicin und Toxikologie — hergestellt. Die auf Grundlage der anatomischen Merkmale aufgebaute systematische Botanik hat zahlreiche Details aus pharmakognostischen Arbeiten geschöpft, wie auch nicht geleugnet werden kann, dass sie wieder viel zur Vertiefung der pharmakognostischen Untersuchungen beigetragen hat.

Zur Diagnose gepulverter vegetabilischer Drogen giebt H. Kraemer[4]) einen Schlüssel, welcher 591 einzelne Vegetabilien umfasst. Um hier wenigstens die grossen Züge der Arbeit wiederzugeben, seien die Hauptgruppen des Systems erwähnt. Gruppe I, Farbe grün bis grau. 1. Mit, 2. ohne Gefässbündel. Gruppe II, Farbe weislich. Gruppe III, Farbe gelblich. Gruppe IV, Farbe bräunlich bis blauschwarz (hierher gehören die meisten Drogen). Gruppe V, Farbe röthlich. Gruppe VI, Drogen, welche relativ grobe vegetabilische Pulver enthalten. Zur Bildung der Unterabtheilungen werden alle anatomischen Merkmale der in Frage

1) Pharm. Journ. 1899 May 27. 486. Ebenda June 17—24 p. 548 bis 571. Ebenda Juli 1. 8. 15. p. 16. 27. 51. 2) Pharm. Ztg. 1899.
3) Ztschr. des allgem. Oesterr. Apoth. Verein 1899, S. 469.
4) Americ. Journ of Pharm. Vol. LXX 1898. Nr. 10 u. 12.

kommenden Drogen herangezogen; schliesslich findet jedes einzelne Pulver noch eine besondere Beschreibung, soweit eine solche noch nicht durch die vorhergegangenen Abtheilungsmerkmale gegeben ist.

Ueber gepulverte Drogen; von Karl Dieterich[1])-Helfenberg.

Mikroskopische Charakteristica von gepulverter Ipecacuanha und Belladonna theilte Sm. E. Jeliffe[2]) mit. Im Pulver von *Ipecacuanha* ist die Stärke besonders charakteristisch. Die Körner sind isolirt oder bis zu vieren zusammenhängend, das Hilum ist centrisch, der Rand rund. Bisweilen kommen auch zusammengesetzte Stärkekörner vor, dieselben sind von wechselnder Grösse. Die Stärkekörner der Carthagena-Ipecacuanha sind grösser, als die der Rio-Ipecacuanha. Die Krystalle sind nadelförmig. Korkzellen dunkelbraun, in den Umrissen undeutlich. Ein Haupttheil des Pulvers besteht aus den grossen Parenchymzellen der Rinde. Dieselben sind dünnwandig, gewöhnlich mit Stärke erfüllt. Gewisse Zellen des parenchymatischen Gewebes enthalten Calciumoxalatnadeln. Im übrigen kommen in dem Pulver vor holzfaserähnliche Tracheïden, echte Tracheïden und gefässartige Tracheïden. Echte Gefässe kommen in der Ipecacuanhawurzel nicht vor. Enthält das Pulver Theile des Rhizoms, so finden sich Spiralgefässe und steinzellenartige Parenchymzellen. *Belladonnawurzelpulver* ist gewöhnlich graubraun. Die Stärkekörner sind zahlreich, einfach oder aus 2—4 zusammengesetzt. Das Hilum liegt in der Regel in der Mitte, in den zusammengesetzten Körnern naturgemäss etwas excentrisch. Die Gefässe der Belladonnawurzel sind sehr deutlich erkennbar; es sind wenige Spiralgefässe und zahlreiche Netz- und Porengefässe. Die Tracheïden sind typisch und auffallend, sie sind oft. Die Holzfasern sind schlank, nicht zahlreich. Parenchym, mit Stärke erfüllt, ist vorherrschend. Die Zellen desselben sind gross. Es finden sich im Pulver dunkel- oder hellbraune Massen von Korkgewebe. Zellen des Phloëms können mit Hilfe der Xanthoproteïnreaction erkannt werden.

Ueber Extraction und Bestimmung von Alkaloïden machen H. M. Gordin und B. B. Prescott[3]) Mittheilungen. Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes wird die fein gepulverte Droge in einer Menge von 1—4 g in einem weithalsigen Rundkolben, der am vortheilhaftesten mit einem Schraubenverschluss versehen ist, mit einem Gemisch aus 5 cc starkem Ammoniak, 5 cc Alkohol, 10 cc Chloroform und 20 cc Aether übergossen und unter wiederholtem, kräftigem Umrühren 4—5 Stunden lang stehen gelassen. Man bringt dann die Flüssigkeit mittelst eines Luftstromes zum Verdunsten und trocknet den Rückstand im Vacuum über Schwefelsäure. Hierauf mischt man die fünf- bis sechsfache Menge Chlornatrium hinzu und bringt das Ganze in einen kleinen

1) Pharm. Ztg. 1899. 870.
2) Druggists Circular V. XLII 1898. Nr. 12.
3) Americ. Journ. of Pharm. 1899. S. 14.

Percolator, um die Droge vollständig mittelst eines geeigneten Menstruums — gewöhnlich Chloroform — zu erschöpfen. Dies ist erreicht, wenn einige Tropfen des Percolats auf einem Uhrglase verdampft mit etwas angesäuertem Wasser und Wagners Reagens keine Trübung mehr zeigen. Das Percolat wird zunächst in einer flachen Schale eingedampft und weiter im Luftbade bei 30° C. auf ein kleines Volumen gebracht. Man fügt dann 10 cc verdünnte Säure hinzu und weiter einige cc Aether oder Petroleumäther, da sich der Rückstand in der verdünnten Säure zuweilen nur schwer löst, filtrirt und erhält so eine farblose Alkaloïdlösung, welche zu jeder weiteren Bestimmungsmethode Verwendung finden kann. Falls eine alkalimetrische Bestimmung ausgeführt werden soll, ist zu dem Verdampfungsrückstand eine Säure von bestimmten Gehalt zuzusetzen. Nach der Methode, welche die Verff. anwenden, wird die nach obigem Verfahren gewonnene Alkaloïdlösung langsam und unter Umrühren in ein Kölbchen von 100 cc Inhalt eingetragen, welches 20—30 cc einer Jodlösung von bestimmtem Gehalt und 1—2 cc verdünnter Salzsäure enthält. Man füllt dann bis zur Marke auf und schüttelt gut um, bis sich das gebildete Perjodid ausgeschieden hat. Von der überstehenden, rothbraunen Flüssigkeit filtrirt man 5 cc ab und bestimmt in dieser Menge mittelst Natriumthiosulfats die verbrauchte Jodmenge. Letztere giebt durch Multiplication mit dem entsprechenden Factor den in der betreffenden Menge der Droge vorhandenen Alkaloïdgehalt. Bei Gegenwart mehrerer Alkaloïde hat die Multiplication des verbrauchten Jods durch einen mittleren Factor, der sich leicht bestimmen lässt, zu geschehen. Die Verfasser haben ihre Methode bei der Untersuchung von Opium und anderen Drogen angewandt und erzielten immer gute Resultate; nur bei Ipecacuanhawurzel liess sie im Stich, es wurden immer zu niedrige Werthe gefunden. Die gewonnene Alkaloïdlösung kann naturgemäss zur weiteren Trennung mehrerer Alkaloïde Anwendung finden, wie dies z. B. die Verff. bei Semen Strychni durchführten. Eine bestimmte Menge der mit Schwefelsäure versetzten Alkaloïdlösung wurde, nachdem man den Gehalt an Gesammtalkaloïd festgestellt hatte, mit Ferrocyankaliumlösung versetzt, wodurch sowohl Strychnin wie Brucin als Ferrocyanide gefällt werden. Durch Kochen des Niederschlages mit Zinksulfat wird nur das Strychninferrocyanid in Strychninsulfat umgesetzt, während Brucinferrocyanid unverändert zurückbleibt. Das Strychnin lässt sich dann auf jodometrischem Wege leicht bestimmen, die Differenz entspricht der vorhandenen Brucinmenge. Emetin bildet anscheinend zwei verschiedene Perjodide, je nachdem die Jodlösung zum Alkaloid hinzugefügt oder umgekehrt verfährt. Bei den Versuchen der Verff. wurde eine Lösung von Emetin in angesäuertem Wasser in eine Jod-Jodkaliumlösung eingetragen. Es wurde hierbei anscheinend ein jodwasserstoffsaures Emetinheptajodid gebildet, entsprechend der Formel: $C_{28}H_{40}N_2O_5 . (HJ)J_7$. Diese Verbindung stellt ein braunes, in

Aether, Benzol und Chloroform kaum lösliches Pulver dar, welches sich in Alkohol und besonders leicht in einer Mischung aus 4 Theilen Alkohol und 1 Theil Chloroform löst. Zur Bestimmung der gesammten Jodmenge löst man das ausgeschiedene Perjodid in chloroformhaltigem Alkohol, setzt Zinkpulver hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, und bestimmt dann nach Zusatz von Ammoniak zu der erkalteten Mischung das Jod in dem gebildeten Zink- und Ammoniumjodid. Zur Bestimmung des addirten Jods kann man die Lösung des Perjodids in chloroformhaltigem Alkohol direct mit Natriumthiosulfat unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator titriren.

Barytgehalt von Pflanzen und Erdboden. Bei der Aschenanalyse von Rothbuchenholz fand R. Hornberger[1]) in dem in Salzsäure unlöslichen Antheil einen ziemlich hohen Barytgehalt, 0,97 bis 1,0 % der Gesammtasche, der entweder in der Pflanze oder bei der Veraschung in Sulfat übergegangen war. Der betreffende Boden enthielt auch Baryt, aber in weit geringerer Menge. Bei Vergleichung mit Weizen aus dem Nilthale ergab sich, dass während der Bildung von 1 kg Trockensubstanz annähernd gleiche Barytmengen wie oben aufgespeichert wurden.

Ueber *Verfälschungen und Substitutionen gebräuchlicher Drogen im nordamerikanischen Handel* geben Charles H. La Wall und Robert C. Pursel[2]) einige analytische Belege. Nachdem sie den Oelgehalt authentischer Leinsamen auf durchschnittlich 36,87 % (Minimum 35,28, Maximum 38,40) bestimmt, fanden sie bei der Untersuchung von *Farina seminis Lini* in 9 Proben nur einmal einen annähernd richtigen Oelgehalt (34,08 %), in allen anderen nicht über 26,6, im Durchschnitt 25,96, im Minimum 21,96 %, so dass bestimmt eine partielle Entziehung von Oel regelmässig erfolgt, wozu übrigens die Bestimmung U. St. Pharmakopöe, welche den Mindestgehalt des Leinsamenmehles im fetten Oele auf 25 % normirt beiträgt. Von *Belladonnablättern* des Handels wurde der von der Pharmakopöe geforderte Gehalt von 0,4 Alkaloïde in ³/₅ der untersuchten Proben nicht erreicht. Das Minimum war 0,29, das Maximum 0,46. Wie weit die *Verfälschung des Wachses* in den Vereinigten Staaten geht, zeigt die Thatsache, dass von 12 Proben 7 verfälscht waren. Meist war Paraffin und Stearinsäure, einmal Stearinsäure allein und einmal Talg und Carnaubawachs als Verfälschungsmittel verwendet. Das specifische Gewicht des verfälschten Wachses schwankt zwischen 0,92 und 0,956, der Schmelzpunkt zwischen 62,5 und 65°. Der grosse Consum von *Sassafrasöl* in der Seifenfabrication lässt vermuthen, dass dem Oele mitunter Safrol entzogen wird und man betrachtet Oel, welches ein specifisches Gewicht von weniger als 1,07 hat, als verdächtig. La Wall und Pursel haben indess nur einmal

1) Chem. Ztg. 1899. Rep. 207.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1899, S. 393.

einen Posten in Händen gehabt, der ein niedrigeres specifisches Gewicht (1,0573) hatte. Terpentin war einmal (unter 12) mit 25 % Gasolin verfälscht.

Ueber *Safran* und *Lycopodium des amerikanischen Handels* lagen Studien aus dem pharmakognostischen Laboratorium der Universität Wiskonsin vor. In 13 Proben spanischen Safrans, wovon 7 direct von Grossdrogisten des Westens und 6 von Detaillisten in Wiskonsin bezogen waren, fanden sich regelmässig Staubfäden in kleinen Mengen und ebenso gewöhnlich 1—2, in einer Probe aber 6,9 % Calendulablüthen beigemengt. Nur vereinzelt kamen als Beimengung die sog. Flores Feminellae vor, dann aber in grossen Mengen, in 2 Fällen zu 28 und 30 %. Häufiger waren Verfälschungen mit vegetabilischen Fasern, die mit unorganischen Salzen imprägnirt waren. In 2 Fällen dienten Kalksalze dazu. Die Verfälschung kam in vier Proben vor und betrug in diesen 21,5 27,6 38,9 und 44,6 %. In diesen Fällen war die Asche sehr stark vermehrt. Während sie in echtem Safran 5 % beträgt, fand sich in den Proben, welche 21,5 und 27,6 % imprägnirte Pflanzenfasern enthielten, 24,87 und 18,67 % Asche. Ein Safran enthielt 14 % rothen Sand. In Lycopodium fanden sich sehr häufig neben den Sporen auch die Sporangiumwandungen, jedoch stets nur in unerheblicher Menge. Pollen von Pinusarten machte in zwei Proben etwa 20 % aus. Kartoffelstärke fand sich zwei Mal, in einem Falle bis 30 %. Die meisten Proben waren frei von fremden Beimengungen[1]).

Ueber die physiologischen Bedingungen für den Gehalt der Pflanzen an wirksamen Stoffen. Als eine Hauptursache für den schwankenden Gehalt der medicamentösen Pflanzen, als welche man bislang ausschliesslich Standort, Klima, Feuchtigkeit, Belichtung, atmosphärische Einflüsse, sowie auch die Art der Ernte und des Trocknens ansah, haben Brissemoret und Joanin[2]) die Anwesenheit einer Oxydase constatirt, welche sie sowohl in Digitalis purpurea, Solanum Dulcamara und Aconitum lycoctonum auffanden. Aus Digitalisblättern isolirten sie nach dem Verfahren von Kosmann die Digitase als eine Substanz, welche Guajaktinctur blaufärbt, mit Jodkalium und Stärkekleister blaue Jodstärke bildet und mit Pyrogallol und Hydrochinon Braunfärbung giebt. Durch zahlreiche Parallelbestimmungen des Digitalins und der Digitase in verschieden alten Proben der Droge fanden sie einen nahen Zusammenhang zwischen beiden Bestandtheilen, indem einer Abnahme der Oxydase auch eine solche des Digitalins entsprach. Mehrere Jahre alte Blätter, aus denen die Oxydase völlig verschwunden war, enthielten auch keine Spur Digitalin mehr. Unterstützt wurde ihre Auffassung, dass hier ein ursächlicher Zusammenhang vorliege durch die Untersuchung von Aconitum. Während die Wurzeln, welche sich bekanntlich durch einen sehr constanten

1) Journal of Pharmacology, 1898, pag 241.
2) Les nouv. remèdes 1899. 16.



Alkaloïdgehalt auszeichnen, frei von Oxydase waren, enthielten die Blätter, deren Gehalt an wirksamen Bestandtheilen grossen Schwankungen unterliegt und mit der Zeit des Lagerns abnimmt, grosse Mengen des Ferments. Als weiteren Beleg für ihre Ansicht führen sie die Beobachtung Bourquelots an, dass Colanin durch eine in der Colanuss enthaltene Oxydase Zersetzung erleidet. Auch E. Lépinois[1]) stellte fest, dass sowohl Aconitum wie Belladonna Oxydasen enthalten, indem er Dünnschnitte aus verschiedenen Theilen der Pflanzen unter dem Mikroskop mit Guajaktinctur behandelte. Wie die Pflanzen selbst, wirkte auch ihr ausgepresster Saft auf Guajactinctur ein, verlor aber diese Eigenschaft nach dem Erhitzen auf 100° C. oder bei Behandlung mit siedendem 90%igem Alkohol. Ein Beweis, dass in der That eine Oxydase vorlag. Das Verhalten gegen heissen Alkohol betrachtet Verf. als Ursache für die Verschiedenheit der nach Vorschrift der Pharmakopöe kalt hergestellten und der durch Auskochen erhaltenen alkoholischen Auszüge. Dieselben unterscheiden sich sowohl durch ihren Extractgehalt, wie durch ihre Farbe. Während die letzteren mehrere Monate lang ihre grüne Farbe beibehalten, werden die ersteren bald braun, wahrscheinlich infolge einer Oxydation des Chlorophylls oder eines tanninartigen Körpers durch das Ferment.

Der neueste *Bericht aus dem Botanischen Garten in Buitenzorg* enthält Mittheilungen über eine Reihe chemischer Untersuchungen über die activen Principien javanischer Gewächse. In dem agriculturchemischen Laboratorium des Instituts hat man die Blätter von mehr als 1000 verschiedenen Pflanzen auf darin enthaltene ätherische Oele untersucht, dabei aber nicht mehr als 15 neue ätherische Oele gefunden. Blausäure wurde in den Blättern von 4 Passifloreae (in Passiflora laurifolia L., P. hybrida, P. princeps Lodet und einer Art Tacsonia), in der Rubiacee Electronia dioica Prch. und in Prunus javanica Miq. constatirt. In den beiden letztgenannten Blättern findet sich auch Benzaldehyd-Cyanhydrin, während Benzaldehyd ohne Cyanwasserstoff in Homalium tomentosum (Fam. Homalineae) und in zwei Memecylonarten aus Banka (Fam. Melastomaceae) vorkommt. In nicht weniger als 107 Gewächsen wurde Methylsalicylsäure nachgewiesen. Versuche der Isolirung eines Enzyms, das aus Indican Indigo abspaltet, führten zu keinem Resultat. Entweder wird das Enzym von den Blättern hartnäckig festgehalten oder es ist in unlöslicher Form darin vorhanden und wirkt trotzdem spaltend auf das Glykosid. Die mit Wasser vollständig extrahirten und danach noch einige Male mit chloroformhaltigem Wasser ausgezogenen Blätter sind im Stande, in einer sterilisirten Indicanlösung die Spaltung zu bewirken. Auch geht durch das Trocknen über Schwefelsäure das Vermögen nicht verloren, ebenso wenig wenn man die Blätter mit Spiritus, Aether, Aceton oder Chloroform

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1899. IX. 49.

extrahirt. Eigenthümlich ist, das nicht von allen Indigoferaarten die Blätter nach der Extraction die Spaltung zu Wege bringen; bei Blättern von Indigofera galegoïdes ist es z. B. nicht der Fall. Im pharmakologisch-chemischen Laboratorium der Anstalt wurden saponinartige Stoffe in einigen Araliaceen, in Ficus hypogaea King, Duranta Plumieri und Polygala venenosa nachgewiesen. In Ancistrocladus Vahlii und in der Orchidacee Phalaenopsis amabilis Bl. wurden Alkaloïde constatirt. Farblose Krystalle eines salzsauren Alkaloïdsalzes lieferten auch Copaivia pisocarpa Endlicher, ein Alkaloïd mit schönen Farbenreactionen Hernandia Sonora L. (Fam. Hernandiaceae). Auch in Solandra grandiflora, deren Blätter giftig sind, scheint ein Alkaloïd vorhanden zu sein. Ein als Herzgift wirkendes Alkaloïd lieferte die Lauracee Haasia squarrosa Z. und M. Weitere giftige Alkaloïde lieferten Nelumbium speciosum (Nymphaeaceae) und Kickxia arborea Bl. (Apocyneae). Andromedotoxin wurde in verschiedenen Ericaceen, Pernattya repens Zoll., Rhododendron javanicum und Azalea indica nachgewiesen. Sandoricum indicum (Fam. Meliacee) ergab eine farblose, giftige Säure, die zu den fetten Säuren gehört; die Fruchtkerne von Elaeocarpos grandiflorus Sm. einen als Herzgift wirkenden krystallisirenden Bitterstoff. Ueber einen giftigen Stoff in Lunesia costulata Miq. und über giftige Substanzen aus Acanthaceen werden weitere Mittheilungen in Aussicht gestellt [1]).

Phytochemische Notizen; von P. van Romburgh [2]). Im weiteren Verlaufe von Untersuchungen, die sich mit dem Vorkommen ätherischer Oele in tropischen Pflanzen beschäftigen, hat der Verf. im botanischen Garten in Buitenzorg auf Java noch eine Anzahl anderer Substanzen in dortigen Pflanzen aufgefunden, deren Vorkommen in mehrfacher Beziehung von Interesse ist. In der Stammpflanze des Parakautschuks, der Euphorbiacee Hevea brasiliensis, lässt sich Aceton nachweisen. Wenn man die Blätter der Destillation unterwirft, erhält man zunächst eine stark nach Blausäure riechende Flüssigkeit. Nachdem diese durch Quecksilberoxyd entfernt ist, bleibt nach wiederholter Destillation eine Flüssigkeit zurück, deren Geruch an den des Acetons erinnert und die in der That mit Jod und Kali einen reichlichen Niederschlag von Jodoform liefert. Bei Manihot Glaziovii und M. utilissima, gleichfalls Kautschukpflanzen derselben Familie, lieferten Wurzel, Blätter und Früchte ebenfalls Aceton, und auch hier war es von Blausäure begleitet; genau so verhielt sich die Leguminose Phaseolus lunatus. Indessen hat sich die Annahme, dass das Vorkommen des Acetons immer an das der Blausäure gebunden sei, nicht bestätigt; es findet sich bei Erythroxylon Coca und einigen andern Pflanzen in Begleitung anderer Körper. Auch aus den getrockneten und gepulverten Blättern und Samen lässt es sich noch gewinnen, wenn man diese mit lauwarmem Wasser versetzt.

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1898, p. 359.
2) Annales du Jardin Botanique de Buitenzorg. Deuxième série, vol.T.1899.

Der Verf. hält es deshalb für wahrscheinlich, dass in den oben genannten Pflanzen ein Glykosid vorhanden ist, welches das Aceton zum grössten Theil enthält und durch ein Enzym und Wasser hydrolysirt wird. Das Gaultherialöl besteht, wie seit Jahrzehnten bekannt ist, aus dem Methylester der Salicylsäure. Später ist derselbe Ester in den Wurzeln verschiedener Polygalaarten aufgefunden worden. Der Verf. hat ihn während seiner Untersuchungen in einer ausserordentlich grossen Zahl von Pflanzen aus den verschiedensten systematischen Gruppen nachweisen können, unter anderen auch in Coffea arabica und Thea chinensis. Methylalkohol ist in den Früchten verschiedener Umbelliferen schon 1875 aufgefunden worden. Der Verf. hat ihn ausserdem aus den Blättern folgender Pflanzen dargestellt: Thea chinensis, Erythroxylon Coca, Indigofera disperma, Indigofera galegoïdes, Boehmeria nivea, Vitex tiliifolia, Ageratum conyzoïdes, Caesalpinia Sappan. Der Nachweis der Blausäure in einer grösseren Zahl von Pflanzen ist deshalb interessant, weil Treub vor einigen Jahren darauf aufmerksam gemacht hat, dass sie bei Pangium edule wahrscheinlich das erste Assimilationsproduct des Stickstoffs und der Ausgangskörper für die Eiweisssynthese ist. Der Verf. hat sie ausser in den oben genannten noch in den Blättern von anderen Arten aufgefunden, die folgenden Familien angehören: Aroïdeen, Leguminosen, Rosaceen, Sapindaceen, Celastraceen, Passifloraceen, Sterculiaceen. Endlich hat der Verf. in den Rhizomen von Alpinia malaccensis den Methylester der Zimmtsäure aufgefunden.

Ueber Lignum Aloës. J. Möller[1]) fasst das Schlussergebniss einer langen, durch viele Abbildungen des anatomischen Baues erläuterten Arbeit über Aloëholz folgendermaassen zusammen: „Es giebt, wie Rumphius schon sagte, zweierlei echte Aloëhölzer. Rumphius leitet diese von Aloëxylon Agallochum Lour. und von Aquilaria malaccensis Lam. ab. Thatsächlich stammt die eine Art von Aquilaria-Arten, die andere jedoch von Gonostylus ab. Im verharzten Zustande können die beiden Holzarten einander zum Verwechseln ähnlich sein; es ist daher begreiflich, dass sie im Verkehr nicht unterschieden werden. Im unverharzten Zustande können die beiden Aloëholzarten auch von Laien nicht verwechselt werden, denn das Holz von Aquilaria ist weich, das von Gonostylus sehr hart. Das letztere entbehrt der für Aquilaria charakteristischen intraxylären Phloëmbündel, durch die mikroskopische Untersuchung können also auch kleine Bruchstücke unter allen Umständen sicher bestimmt werden. Bei beiden Arten scheint die rückschreitende Metamorphose des Holzes in derselben Weise vor sich zu gehen; eng umschriebene Theile des Stammes verharzen derart, dass sie wie Fremdkörper nach Zerstörung des Holzes übrig bleiben. Ob das Product bei beiden identisch ist — wie es den Anschein hat — ist nicht bekannt.

1) Pharm. Post 1898. S. 612.

Die falschen Aloëhölzer sind sehr verschiedenen Ursprungs. Unter den von Möller untersuchten befanden sich Leguminosen- und Apocyneenholz, aber weder Excoecaria, noch Ficus, noch Dalbergia, noch Juniperus, die sämmtlich als Stammpflanzen falschen Aloëholzes angegeben werden. Ein derartiges „Reukhout" aus Indrapora wurde als Kiefernholz bestimmt. Auch gewisse wohlriechende Hölzer werden dem Aloëholz untergeschoben, so z. B. regelmässig in Bombay die Laurinee „Taggar", in Bangkok das weisse Santelholz.

Ueber das Vorkommen von Indican im Chlorophyllkorn der Indicanpflanzen; von H. Molisch[1]). Während eines Aufenthaltes in Java hatte Molisch sich mit der Indigobereitung beschäftigt und der Wiener Academie im vorigen Jahre die wichtigsten Ergebnisse seiner Studien vorgelegt. Er war darin mit der Behauptung hervorgetreten, dass die Indigogewinnung kein physiologischer, sondern ein rein chemischer Vorgang sei, bei dem Bacterien höchstens nebensächlich eine Rolle spielten, und hatte ferner einige neue Indigopflanzen nachgewiesen. In der vorliegenden kurzen Mittheilung erörtert er die Entstehung des Glykosids, aus dem der Indigofarbstoff abgespalten wird, des Indicans, in der lebenden Pflanze. Wenn man Theile der Indigopflanzen den Dämpfen von Ammoniak, Alkohol oder Chloroform aussetzt, so findet durch Tötung der Zelle die Umwandlung des Indicans in Indigo statt, und die Vertheilung des blauen Farbstoffs ist in den Zellen genau so nachzuweisen, wie die der Stärke durch die Jodprobe. Bei allen Pflanzen, die er untersucht hat, fand sich nun der Farbstoff in den Chlorophyllkörnern; nur sehr spärlich kamen kleine Indigokörnchen auch im übrigen Zellinhalt vor. Den Hauptsitz des Indicans bildet das chlorophyllhaltige Parenchym grüner Laubblätter. Warum dies stickstoffhaltige Glykosid gerade in den Chlorophyllkörnern mit Vorliebe entsteht, lässt der Verf. unentschieden. Die naheliegende Vermuthung, dass die Bildung von Indican mit der Assimilation in Zusammenhang steht, lässt sich nicht beweisen.

Bréandot[2]) hat *in Isatis alpina und anderen zur Production von Indigo qualificirten Pflanzen zwei Fermente*, von denen das eine die Spaltung des Indicans zu Wege bringt, und ein oxydirendes nachgewiesen. Neuere Versuche haben ihm gezeigt, dass die Bildung des blauen Farbstoffes wesentlich durch die Alkalinität des Mediums bedingt wird, indem in Macerationen, welche Säuren oder Neutralsalze enthalten, Indigobildung nicht eintritt und dass die Nothwendigkeit der Alkalinität nicht für die Spaltung des Indicans, sondern für die oxydirende Action des zweiten Ferments von Bedeutung ist.

Ueber die färbende Substanz der Blätter, das *Choroglobin* berichtet Twett[3]), dass es eine complexe Substanz sei, in der das

---

1) Ber. d. deutsch. bot. Gesellsch. 1899, S. 228.
2) Compt. rend. 128. No. 24. S. 1478. 3) Chem. Ztg. 1899. S. 943.

Chlorophyll und das Carotin lose an ein Proteïnradical gebunden sind, wenigstens ist es nach den physikalisch-chemischen Eigenschaften anzunehmen. Seine Löslichkeit in Aether, Schwefelkohlenstoff etc. scheint mit den chromophoren Kernen im Molekül zusammenzuhängen. Abgeschieden wird das Chloroglobin durch die auf Albuminoïde verflüssigend wirkende wässrige Resorcinlösung.

Zum Extrahiren von Farbstoffen aus vegetabilischen Substanzen werden nach Beringer[1]) Ketone verwendet, deren Siedepunkt über 79° C. liegt, wie Methyläthylketon, Diäthylketon, Dipropylketon u. s. w. Dies hat den Vortheil, dass der Farbstoff schnell und vollständig gelöst wird, ohne dass Tannin und andere Farbstoffe mit aufgenommen werden. Im Gegensatz dazu löst Aceton die Gerbsäure, eiweissartige Stoffe und Glycoside, aber wenig Farbstoff. Es werden reine und starke Farbstofflösungen erhalten, die weder der Gährung noch anderer Zersetzung unterliegen.

In *Genista tinctoria* haben A. G. Perkin und F. G. Newberry[2]) zwei *Farbstoffe* constatirt, von denen der eine mit dem Luteolin des Wau (Reseda luteola) identisch ist. Der andere, Genisteïn genannt, ist neu. Er bildet farblose Nadeln und entspricht der Formel $C_{14}H_{10}O_5$. Ein Acetylderivat und eine Tetrabromverbindung wurden daraus dargestellt. Beim Zersetzen mit Alkali entsteht Phloroglucinol und eine Säure von der Formel $C_8H_8O_3$ und dem Schmelzp. 147—149°, die Parahydroxyphenylessigsäure zu sein scheint. Als Färbemittel entspricht Genisteïn dem Apigenin und Vitexin.

Calluna vulgaris enthält nach denselben Forschern *Quercetin* und kleine Mengen einer Catecholgerbsäure. Einen neuen Farbstoff, Gossypetin, fand Perkin[3]) in den Blumen von *Gossypium herbaceum*. Er entspricht der Formel $C_{16}H_{12}O_8$ und giebt mit Alkalien eine orangerothe Lösung, die bei Oxydation grün wird. Die Hexacetylverbindung bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 216°, das Sulfat und Hydrojodid orangefarbene Nadeln. Gossypetin enthält keine Methoxylgruppen und giebt beim Schmelzen mit Alkali Phloroglucin und Protocatechusäure. Es ist dem Thujetin von Thuja occidentalis sehr ähnlich uud vielleicht damit identisch.

Ueber die Verbreitung des Glutamins im Pflanzenreiche äusserte sich E. Schulze[4]), welcher in 22 Arten, die sich über verschiedene Familien erstrecken, das Asparagin durch Glutamin ersetzt fand. Zu diesen Pflanzen gehören u. a. Lepidium sativum, Raphanus sativus, Camelina sativa, Spergula arvensis, Spinacia glabra und Pinus excelsa. Besonders häufig kommt das Glutamin in Cruciferen vor und zwar fand Verf. bis zu 2,5 % der Trockensubstanz. In allen Fällen, wo Glutamin gefunden wurde, enthalten die Samen viel Oel, die Keimpflanzen mancher Oelsamen

---

1) Chem. Ztg. 1899. S. 708. 2) Proc. Chem. Soc. 15. 179.
3) ebenda S. 161. 4) Landw. Versuchst. 1898. S. 442.

indessen enthalten kein Glutamin, sondern Asparagin; dies ist beispielsweise der Fall bei Papaver und Tropaeolum.

Zu den hautreizenden Pflanzen gehören nach Anstruther Davidson[1]) *Solanum Xanthii,* eine kalifornische Nachtschattenart, und die Blätter von *Ficus carica.* Die Irritation knüpft sich bei letzterer an die kleinen Haare, welche an der Frucht fehlen. Man beobachtet durch die Blätter veranlasste Hautaffectionen besonders an Kindern, aber auch an Erwachsenen mit zarter Haut, welche mit dem Einsammeln von Feigen sich beschäftigen. Davidson glaubt auf Grund dieser Thatsache die Annahme, dass die älteste Kleidung der Menschen aus Feigenblättern verfertigt worden sei, bezweifeln zu müssen.

Weitere Beiträge zur Kenntnis der wirksamen Bestandtheile von Cortex Frangulae, Cortex Sagradae und Radix Rhei; von E. Aweng[2]).

Ueber Pfeilgifte hielt Ewing[3]) einen längeren Vortrag, in welchem er zunächst die Stoffe bespricht, welche in alten Zeiten in Europa zum Vergiften der Pfeile verwandt wurden. Es sind dies Hyoscyamus, Veratrum, Aconitum, Belladonna sowie die Gifte von Schlangen. Es gelangten darauf eine Anzahl thierischer und pflanzlicher Gifte anderer Erdtheile zur Besprechung, worauf Verf. längere Zeit bei dem Upas-Baume, bei den Strophantus-Arten und anderer bekannten, zur Herstellung von Pfeilgiften benutzten Pflanzen verweilte.

Ueber das Pfeilgift der Wakamba; von L. Brieger[4]). Verf. hat aus dem Pfeilgift der Wakamba (Deutsch-Ostafrika) auf folgende Weise das wirksame Princip dargestellt. 40 g des möglichst zertheilten Giftes wurden unter längerem Schütteln 2 Tage mit kaltem absoluten Alkohol ausgezogen, letzterer dann abfiltrirt und der inzwischen hart gewordene Rückstand, in dem Sand, Haare, Bast etc. vorhanden waren, fein zerrieben und noch einmal mit Alkohol behandelt. Die letzten Reste des Giftes konnten schliesslich erst mittelst heissen absoluten Alkohols im Soxhlet entfernt werden, sie wurden, da sie mit viel Harz verunreinigt waren, gesondert verarbeitet. Die nach dem Eindampfen der kalten alkoholischen Auszüge des Giftes zurückgebliebene, stark hygroskopische Masse wurde durch Auskochen mit Benzol von einem wachsartigen Körper und durch Lösen in Wasser von Sand, Harz etc. befreit. Aus der wässerigen Lösung schieden sich beim Eindampfen 2,25 g einer krystallinischen Masse aus. Die Mutterlauge, sowie die durch heissen Alkohol gewonnenen Giftlösungen wurden durch Fällen mit Bleiessig, Entbleien des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Einengen im Vacuum zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle wurden schliesslich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle ge-

---

1) Ther. Gaz. 22. S. 86. Pharm. Journ. 1899, Apr. 15. S. 335.
2) Apoth. Ztg. 1899. S. 747. 3) Chem. and Drugg. V. LIII. 1898. No. 471. 4) Dtsch. med. Wchschr. 1899, S. 637.

reinigt. Dieselben sind unlöslich in Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol. Aus heiss gesättigter Lösung scheidet sich das Gift in wasserfreien Nadeln vom Schmelzp. 182—184° C. ab; bei langsamer Krystallisation in der Kälte entstehen Platten mit 20% Krystallwasser, die bei 93—94° schmelzen. Die 4%ige wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links $(\alpha)_D =$ —37. Die reine Substanz reducirt Fehling nicht. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure scheidet sich ein gelber, amorpher, in Alkohol leicht löslicher Körper ab, der keine giftigen Eigenschaften besitzt. Das Filtrat reducirt Fehling'sche Lösung, giebt ein amorphes Glucosazon und vergährt nach Hefezusatz in zwei Tagen. Mit Gerbstoff und den gebräuchlichen Alkaloïdreagentien konnten in der Lösung des Giftes keine Fällungen erzeugt werden. Die Analyse lässt auf die Zusammensetzung $C_{29}H_{46}O_{13}$ schliessen.

Frederick L. Lewton[1]) giebt eine *Eintheilung der in der Heilkunde benutzten Gummiarten und Harze*, die sich vorzugsweise auf chemische Principien gründet. Er unterscheidet danach: I. Echte Gummiarten. Ausschwitzungen von Pflanzen oder Präparate, in kaltem Wasser löslich oder erweichend, einen Schleim oder wenigstens eine gelatinöse Masse bildend. Sie sind in 60%igem Alkohol unlöslich, geben bei Behandlung mit Salpetersäure Schleim- und Oxalsäure und werden von Schwefelsäure in Dextrin und schliesslich in Zucker verwandelt. Sie zerfallen in fünf Gruppen: 1. Arabingruppe: Hauptsächlich aus Arabin bestehend und fast ganz in kaltem Wasser zu einem Schleime löslich. Dahin gehören alle Arten Akaziengummi, Mesquitogummi, Amradgummi von Feronia elephantum, Buchanania latifolia, Cedrela australis u. a. 2. Ceresingruppe: In Wasser aufschwellend, dahin Kirschgummi, Gummi der Birnen- und Apfelbäume. 3. Traganthgruppe: Hauptsächlich aus Bassorin bestehend, in kaltem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit aufquellend. Traganth, Kuteragummi, Goma de Nopal, Gummi von Moringa oleïfera u. s. w. 4. Dextringruppe, wohin nur Kunstproducte (Dextrin, Gommeline) gehören. 5. Gelosegruppe: Aus Seetangen gewonnen, wie die japanische Hausenblase von Gelidium corneum. II. Echte Harze, durch Unlöslichkeit in Wasser charakterisirt. 1. Copalgruppe: In den gewöhnlichen Solventien nur in geschmolzenem Zustande löslich. Dahin gehören Bernstein, Anime oder Zanzibarcopal, Angola-, Sierra Leone- u. a. west- und ostafrikanische Copale. 2. Dammargruppe: In Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, Terpentinöl u. s. w. löslich, in Alkohol ganz unlöslich. Dahin gehören die Dammarharze von Singapore und Batavia, australisches Dammarharz (Kauri), amerikanisches Copal (Courbarilharz). 3. Sandarakgruppe: In Alkohol ohne Erwärmen mehr oder weniger löslich. Sandarak, Mastix, Manilacopal, schwarzes und weisses indisches Dammarharz, Guajakharz. 4. Colophoniumgruppe: Dargestellt

1) Amer. Journ. of Pharm. 1899. Juni, S. 270.

durch Destillation von rohem Terpentin oder anderen Oleoresinen, oder Naturproducte, die ihr ätherisches Oel durch Verdunsten verloren haben, in Alkohol vollständig löslich. Colophonium oder Resina communis. 5. Benzoëgruppe: In Alkohol löslich, Benzoë- oder Zimmtsäure enthaltend und beim Erhitzen liefernd. Benzoë, Drachenblut aus Ostindien, Resina acaroïdes (gelbes und rothes Grasbaumgummi). 6. Lackgruppe: Die Producte des Lackinsects und die gereinigten Producte, mit Alkohol trübe Lösung gebend, wie Stocklack, Seedlack, Schellack u. s. w. III. Geruchlose Gummiharze. Enthalten Harz und Gummi, mitunter auch Wachs, aber kein ätherisches Oel. Mit Wasser emulgirbar. Beispiele: Gummigutt, südamerikanisches Hog Gum. IV. Riechende Gummiharze. Gemenge von Harz, Gummi und ätherischem Oele. 1. Asa foetida-Gruppe: Von mehr oder weniger unangenehmem Geruche; die wichtigsten von Umbelliferen abstammend. Dahin sind zu rechnen Asa foetida, Galbanum, Ammoniacum, Opoponax und Cumbi oder Gardeniaharz (?). 2. Myrrhagruppe: Die Mehrzahl von Burseraceen abstammend. Myrrha, Bdellium, Olibanum Gomartgummi. V. Oleoresine. Gemenge von Harzen und ätherischen Oelen in verschiedenen Verhältnissen, das Harz häufig im ätherischen Oele gelöst. 1. Lackfirnissgruppe: Vorwaltend von Anacardiaceen stammend; dahin die chinesischen, japanischen, birmanischen und indischen Lackfirnisse gehörig. 2. Copaivagruppe: Aromatische Flüssigkeiten, die sich von den echten Balsamen (s. u.) durch ihren relativ geringen Harzgehalt unterscheiden. Copaiva- und Gurjunbalsam. 3. Terpentingruppe: Coniferen-Weichharze, wie roher Terpentin, Terebinthina laricina, Canadabalsam, Galipot u. s. w. 4. Elemigruppe: Weichharzige, die selten mehr als 10% ätherisches Oel enthalten, meist von Burseraceen abstammend, dahin Manila und brasilianisches Elemi, mexikanischer Copal, Gummi, Caranna und Tacamahak. VI. Echte Balsame. Pflanzenausschwitzungen, aus Gemengen von Harz mit aromatischen Säuren, Alkoholen und Estern bestehend: Storax liqu., Perubalsam, Tolubalsam. VII. Flüchtige Oele. 1. Kamphergruppe: Feste oxydirte Kohlenwasserstoffe; Camphor, Borneol, Menthol. 2. Terpengruppe: Flüssige Kohlenwasserstoffe; Holztheer, Theer- und Harzöle, Spirit of Turpentine u. s. w. VIII. Milchsäfte. 1. Kautschukgruppe: Hauptsächlich aus Polyterpenen bestehend; Federharz, Percha, Balata, Chicle. 2. Opiumgruppe: Hauptsächlich aus Gummi und Harzen bestehend, mit Alkaloiden, Säuren, anorganischen Salzen u. s. w.: Opium, Lactucarium, Scammonium, Euphorbium. IX. Eingedickte Säfte und Extracte. Pflanzenausschwitzungen oder eingedickte Säfte, oder eingedickte Extracte, aus Gummi oder Harz oder aus beiden bestehend, mit adstringirenden und bitteren Principien, Alkaloiden, Glykosiden u. s. w. 1. Kinogruppe: Tanninhaltige Pflanzenausschwitzungen, wie Malabar, bengalisches und australisches Kino, westindisches Drachenblut, Eriodendrongummi (Silk Cotton Gummi oder Mochras). 2. Hanfgruppe: Churrus. 3. Aloëgruppe: Die verschie-

denen Aloësorten. 4. Extractgruppe: Gambir, Catechu, Quebracho, Monesia, Succus Liquiritiae, Curare u. a. m.

Anlässlich der Neubearbeitung seines Werkes: „Die Rohstoffe des Pflanzenreiches" hat J. Wiesner[1]) *die Structur der Gummiharze* eingehend studirt; insbesondere kamen Gummigutt, Asa foetida, Ammoniacum, Galbanum, Myrrhe und Olibanum in Betracht. Alle Gummiarten, welche sich nach ihren Eigenschaften dem Akaziengummi oder dem Kirschgummi anschliessen, haben einen muscheligen Bruch. Unter dem Mikroskop erscheint eine solche Bruchfläche von radialen Rissen deutlich durchsetzt. Diese Risslinien sind auch an kleinen Splittern deutlich wahrzunehmen. Isolirt man das Gummi der Gummiharze, so zeigt es denselben Bruch und dieselben Risslinien wie die genannten Gummiarten. Ist dieses Gummi aber, wie im Gummigutt, von Harzkörpern erfüllt, so sind diese Risslinien entweder garnicht zu beobachten, oder sie erscheinen nicht in jenen scharfen, radial verlaufenden Linien wie im harzfreien Gummi. Wenn aber in einem Gummiharze harzfreie Stellen auftreten, so geben sich diese sofort an den charakteristischen Risslinien zu erkennen. Gummigutt besteht aus einer gleichartigen hyalinen gummiartigen Grundmasse, in welcher gleichmässig und reichlich kleine kugelige Harzkörnchen eingebettet sind. Die Harzkörnchen treten so zahlreich auf, dass die Risslinien nur sehr undeutlich sichtbar werden. Die körnige Einbettung des Harzes lässt sich besonders gut an Splittern erkennen, welche in fettes Oel eingelegt sind. In denselben treten zuweilen deutlich isolirte monokline Krystalle auf, deren Natur noch festzustellen ist. In der Asa foetida finden sich beträchtliche Strecken, welche aus Gummi bestehen. In Oel eingebettet bleiben dieselben unverändert und sind an den Risslinien sofort zu erkennen. In die gummiartige Masse sind ausser Harzkörnchen auch kleine Tröpfchen ätherischen Oeles eingelagert. Die Beobachtung Flückigers, dass die Körner der Asa foetida unter dem Mikroskop homogen erscheinen, kann der Verf. nicht bestätigen, er fand immer die oben geschilderte Structur. Nach dem Typus der beiden erwähnten Gummiharze sollen alle vom Verf. untersuchten Gummiharze zusammengesetzt sein. Zum Typus des Gummigutt gehören Ammoniacum und Galbanum; es sind bei diesen kleine harz- und ölfreie Gummimassen vorhanden. Zum Typus Asa foetida sind Olibanum und Myrrha zu rechnen; es treten harz- und ölfreie Gummimassen in dem Gummiharze auf. Besonders weite harz- und ölfreie Strecken wies das vom Verf. untersuchte arabische Olibanum auf.

Ueber Gummisorten und Gummiharze, welche den französischen Colonien entstammen; von Bocquillon[2]). In den französischen Colonien kommen folgende Gummisorten und Gummiharze vor: 1. In Wasser lösliche Gummisorten: *Senegal-Gummi*

1) Ztschr. d. allgem. Oesterr. Apoth.-Verein 1899. S. 425.
2) Répertoire de Pharmacie 1899, S. 194.



das officinelle Gummi in Westafrika, Tahiti. Gummi von *Acacia dealbata*, ein Ersatz für das arabische Gummi, von Réunion stammend. Gummi von *Acacia Lebbeck*, ebenfalls ein Ersatzmittel für Gummi arabicum, stammt ursprünglich von Réunion. Es besitzt eine ziemlich dunkle Farbe, welche nach den Untersuchungen von Bourquelot und Bertrand auf die Einwirkung eines oxydirenden Fermentes auf einen in der Pflanze vorhandenen Gerbstoff zurückzuführen ist. Diese Einwirkung findet hauptsächlich während der Regenperiode statt. Gummi von *Melia Azedarach*, auf Réunion, in Guadeloupe und Französisch-Indien vorkommend, besteht ausschliesslich aus Arabin. Es wird in den Colonien als Stimulans angewendet. Gummi von *Anacardium occidentale*, aus Französisch-Guayana, Guadeloupe und Martinique; in Madagaskar ist der dieses Gummi liefernde Baum angebaut. Es enthält etwas Bassorin. Je nachdem das Gummi in der trockenen Zeit oder in der Regenperiode gebildet wurde, ist es mehr oder weniger gefärbt. Gummi von *Cedrela odorata*, ursprünglich in Senegal einheimisch, wurde sie in Guadeloupe angepflanzt. Es besteht fast ausschliesslich aus Arabin und enthält nur geringe Mengen Bassorin. Gummi von *Feronia Elephantum*, reines arabisches Gummi, in Französisch-Indien heimisch. Gummi von *Anogeinus latifolius* (Gummi Dhaura), in Französisch-Indien vorkommend, ist identisch mit Gummi arabicum; es ist stark gefärbt. 2. Gummisorten, welche in Wasser aufquellen, aber unlöslich oder nur theilweise löslich sind: Gummi von *Semecarpus Anacardium*, von Cochinchina, Indien, Neukaledonien und Réunion, ist in Wasser unlöslich; es enthält 96 % Bassorin und 4 % Arabin. Von Terpentinöl wird es leicht gelöst. In Alkohol sind 11 %, in Aether 6 % löslich. Gummi von *Moringa pterigostigma* (Gummi Shega), von Réunion und aus Indien stammend, enthält viel Bassorin, eine geringe Menge Arabin und sehr wenig Dextrin. Es wird in den Colonien als Antidysentericum und Abortivum (in grossen Dosen) angewendet. Gummi von *Cochlospermum Gossypium* (Gummi Kuteera) wird in Französisch-Indien aufgefunden, es ist unlöslich, enthält Bassorin, Cerasin und Metarabinsäure. Gummi von *Arabia*, aus Neukaledonien, quillt in Wasser auf, ohne sich zu lösen. Es enthält 79 % Arabin, 21 % Bassorin. Gummi von *Cocos mucifera* findet sich in Tahiti, enthält nur Bassorin. Gummi von *Odina pinnata* aus Indien ist theilweise in Wasser löslich. Besteht zu 89 % aus Arabin und zu 11 % aus Bassorin. 3. Gummi-Harze: Gummiharz von *Araucaria Cookii* kommt in grosser Menge in Neukaledonien vor. Es enthält 1—2 % ätherisches Oel, 25—40 % Gummi und 74—58 % Harz. Gummiharz von *Garcinia collina* (Mou) stammt aus Neukaledonien; wirkt abführend. Gummiharz von *Garcinia Morella* von Conchinchina, das officinelle Gummi-Gutti.

Neue afrikanische Gummiproben hat H. Thoms [1]) auf ihre

1) Notizbl. d. Berl. Botan. Gart. 1899, No. 19.



Brauchbarkeit zu pharmaceutischen und technischen Zwecken untersucht, leider aber wieder mit negativem Erfolge, wie dies in Bezug auf Gummisorten aus Angra Pequena der Fall war[1]) Zur Unterscheidung gelangten zwei Gummiproben aus Ostafrika, von denen die eine, opake, von einem Mpama genannten Leguminosenbaume stammt, welcher zu der Gattung Brachystegia gehört, während die andere durchsichtige Probe von Albizzia versicolor Welw. herrührt. Eine dritte Gummisorte von Cynometra cauliflora Hk. f. war aus Kamerun übersandt. Alle drei Proben erwiesen sich nur zum kleinsten Theile in Wasser löslich und können daher an Stelle des Gummi arabicum eine technische oder pharmaceutische Verwendung nicht finden. Bemerkenswerth ist, dass die „Mpama" genannte Sorte ein ausserordentlich starkes Quellungsvermögen zeigt, wenn sie mit kaltem, destillirtem Wasser geschüttelt wird. Mit absolutem Alkohol lässt sich aus dieser Sorte eine reichliche Menge Harz extrahiren, das beim Abdampfen der alkoholischen Lösung zu einer leicht zerreiblichen Masse eintrocknet.

Ueber die *Lösungsfähigkeit von Epichlorhydrin und Dichlorhydrin für Harze* von E. Valenta[2]).

Auf der letzten Versammlung der Naturforscher und Aerzte zu München sprach Tschirch *über Untersuchungen der Resinolsäureharze.* Zu dieser Gruppe, die nach ihren wichtigsten Bestandtheilen, den Harzsäuren oder Resinolsäuren als Resinolsäureharze bezeichnet wurden, gehören die Koniferenharze und die Harze der Caesalpiniaceen. Beide enthalten stets mehrere Harzsäuren. I. Koniferenharze: Da die Handelsproducte mit Ausnahme des Strassburger-, Canada- und Lärchen-Terpentins sämmtlich Gemische sind, die mehreren Coniferenarten entstammen, wurde den Untersuchungen, die gemeinsam mit Weigel, Aschau und Brüning ausgeführt wurden, nur die Producte bestimmter Arten zu Grunde gelegt; es gelangten zur Untersuchung: das Harz von Pinus palustris, P. silvestris, Picea vulgaris, Dammara alba, Abies pectinata, A. canadensis, Larix decidua und Callitris quadrivalvis. Die Harze wurden in Aether gelöst, die Lösung zunächst mit schwacher Ammoniumcarbonatlösung, dann mit 1 ‰ Sodalösung fractionirt ausgeschüttelt. Die Trennung der aus den Ausschüttelungen durch Salzsäure abgeschiedenen Säuregemische geschah nach drei Methoden: Lösen in verdünntem Kali und Abscheiden mit festem Aetzkali, durch Ammoniak oder durch fractionirtes Ausziehen mit Eisessig. Zum Umkrystallisiren diente hauptsächlich Methylalkohol. Die Aetherlösung wird, wenn sie an Soda nichts mehr abgiebt, mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt, dann der Aether abdestillirt und das Oel mit Wasserdampf übergetrieben. Alsdann bleibt das Resen zurück. In das Ammoncarbonat und die Soda gehen die Harzsäuren. Es liessen sich bei allen Coniferen

1) dies. Ber. 1898. S. 159.
2) Photogr. Corresp. 1899. 335.

stets mehrere Harzsäuren nachweisen, schön krystallisirende und amorphe. Nicht nur bezüglich ihrer Herkunft, sondern auch hinsichtlich ihrer Entstehung müssen die Coniferenharze getrennt behandelt werden und zwar in solche, die den natürlichen Harzsaft der Pflanze darstellen (Sandarac, Strassburger Terpentin) und solche, die erst als Reaction auf einem starken Verwundungsreiz ausgeflossen sind, also pathologische Producte darstellen. Letztere gliedern sich wieder in solche, die einer weiteren Behandlung nicht unterworfen wurden (Terpentin, Galipot, Ueberwallungsharze) und solche, die eine nachträgliche Behandlung erfuhren (Colophonium, Terbenthina cocta). Die letzte Gruppe bilden die fossilen Harze (Bernstein). Zwischen den einzelnen Gruppen bestehen mannigfache Verschiedenheiten. II. Caesalpinioïdeenharze: Hierher gehören der Zanzibarcopal und die Copaivabalsame. Bei der Untersuchung des Copaivabalsams wurde folgende Methode benutzt. Der Balsam wurde in Aether gelöst und mit 5 % Soda ausgeschüttelt. Im Aether bleibt Resen und Oel, die durch Dampfdestillation getrennt werden. Die Sodaausschüttelungen werden mit Salzsäure gefällt, die Niederschläge in Aether gelöst und diese Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, das den Bitterstoff aufnimmt. Dann wird mit Ammoniumcarbonat ausgeschüttelt, die Ammonsalze durch Ausschütteln mit Salzsäure aus dem Aether entfernt und dann wieder fractionirt mit 5 % Soda ausgeschüttelt. Zuerst treten stark gefärbte, klebrige Körper an die Soda, dann farblose, die mit Salzsäure körnig ausfallen. Sie wurden mit Bleiacetat gefällt. Die Lösung des Bleisalzes in Eisessig wurde mit Wasser gefällt, wieder gelöst und nochmals gefällt u. s. w. Es wurden so schliesslich vier krystallisirte Säuren erhalten, und eine amorphe. Nicht nur die einzelnen Copaivabalsamsorten unter sich, sondern auch die mit demselben Namen bezeichneten Proben zeigten chemische Verschiedenheiten, was besonders bei Maracaibobalsam festgestellt wurde. Untersucht wurden Parabalsam, Maracaïbobalsam und afrikanischer oder Illurinbalsam. Der Vortragende legte folgende Präparate vor: Illurinsäure aus afrikanischem Copaivabalsam, in ausserordentlich grossen Krystallen, $C_{14}H_{20}O_2$, Schmp. 127,5—128,5 °, sowie deren Kalium- und Barytsalz. 2. β-Metacopaivasäure aus Maracaïbobalsam $C_{11}H_{16}O_2$ in grossen, schön ausgebildeten Krystallen. Schmp. 89—90 °. 3. Säure I aus Parabalsam, in feinen Nadeln, Schmp. 159 °, geht in Ammoncarbonat. 4. Säure IV aus Parabalsam, in vorzüglich ausgebildeten Drüsen; geht nicht in Ammoncarbonat, wohl aber an Soda. 5. Eine schön krystallisirende Säure aus Maracaïbobalsam, deren Krystalle denen der Illurinsäure ähnlich sind. 6. Copaivasäure aus Gurjunbalsam, die mit keiner dieser Copaivasäuren identisch ist; sie wurde Gurjunresinol genannt.

Ueber Dammarharz brachte A. Zucker[1]) neuere Nach-

1) Pharm. Ztg. 1899. Nr. 1.

richten, die den gegenwärtigen Stand des in kommerzieller Beziehung über die Droge Wissenswerthen wohl erschöpfend wiedergeben. Das Harz stammt von Dammara alba, Hopea splendida, Hopea micrantha und Engelhardtia spicata. Es bildet meist unregelmässige, farblose oder blassgelbliche, durchsichtige Stücke mit matter Oberfläche und muscheligem Bruch, die in der Handwärme klebrig, bei 75° weich werden und bei 100° eine dickflüssige, bei 150° eine dünnflüssige Masse bilden. Es ist in fetten und ätherischen Oelen, Benzol und Chloroform vollständig, in Alkohol und Aether, theilweise löslich. Die Bestandtheile des Harzes sind: 80 % Dammarylsäure, 19 % Harz und 1 % Gummi. Der Dammar quillt in Tropfen aus grossen knolligen Auswüchsen, welche sich auf den Wurzeln oder dem unteren Theile des Stammes befinden. Das Harz kommt in ca. 1½ Centner schweren Kisten aus den indischen Häfen über London, Hamburg und Bremen und dient bekanntlich zur Herstellung von sehr schönen hellen, durchsichtigen Lacken. Der sogenannte „australische“ Dammar ist Kauri-Copal. Derselbe stammt von der Kaurifichte, dem wichtigsten Nadelholze Neu-Seelands, einem in Gruppen wachsenden, bis 30 m hohen Baume mit 4—5 m Stammdurchmesser. Das ausgeschwitzte Harz ist Anfangs milchig trübe, später gelb bernsteinartig. Zweige und Aeste starren von Harztröpfchen, die sich ebenfalls in grossen Knollen unten am Wurzelstock anhäufen. Je grösser die Harzstücke sind, desto grösseren Werth besitzen sie. Die Grösse der einzelnen Stücke hängt zum Theil von den Witterungsverhältnissen in der Zeit des Harzflusses der Bäume ab. Leider werden die grossen Dammarstücke immer seltener. Diese Erscheinung hängt damit zusammen, dass der Artikel in die Hände von Chinesen gekommen ist, welche sofort zu betrügen anfingen. Sie zerstampfen nämlich die unreinen Stücke, welche gewöhnlich als zweite Qualität billig verkauft werden, in kleine Splitter, in welcher Form gelbe und unreine Stücke heller aussehen als vorher. Vor 4 Jahren nahm die Handelskammer zu Batavia die Angelegenheit in die Hand, worauf zwischen den Exportfirmen, Sammlern und Händlern eine Einigung erzielt wurde. Die Chinesen haben dabei durchgesetzt, dass ein Einwurf von 28 % Gruss gestattet wurde.

Von Copalen unterscheidet man nach Zucker[1]) im Handel zwei Hauptgruppen, harte und weiche. Um sie zu unterscheiden, übergiesst man den Copal mit kochendem Wasser und lässt ca. ½ Stunde bei zugedecktem Gefässe stehen. Harter Copal darf sich hierbei nicht verändern, während weicher, vorher durchsichtiger Copal milchig trübe und weich wird. Zu den harten Copalen gehören: Zansibarcopal, unregelmässige meist scheibenförmige, schwach gelbliche bis röthliche Stücke, welche unter der leicht entfernbaren Kruste eine gänsehautartige Fläche tragen; die beste Sorte. Sierra-Leone-Copal, fast farblose, meist kugelige Stücke, nicht so

1) Pharm. Ztg. 1898. Nr. 95.

hart wie voriger, oft sehr unrein. Bengalcopal aus Südguinea, reiner als voriger, runde, muschelförmige Stücke mit weisslicher Kruste. Angolacopal, rundliche Stücke mit dunkelgelber bis blutrother Kruste; wie Zanzibarcopal besitzt er Gänsehautfläche. Zu den weichen Copalen gehören: Accracopal, trübe, gelbe bis dunkelbraune Stücke von eigenthümlichem Geruch. Manilacopal (aus Westafrika und Südamerika), grosse, helle Stücke mit weisslicher Kruste und mit meist trübem Kern. Kauricopal, in Neuseeland aus der Erde gegraben, sehr grosse, oft farblose, milchig trübe Stücke, von Dammara australis stammend, der Copal zerbricht nicht beim Kauen, sondern bleibt an den Zähnen haften. Alle Copale sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether sehr wenig löslich. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Aufschäumen. Es entweichen dabei Wasser, brenzliches Oel und eine nicht krystallisirbare, brenzliche Säure, während ein gelbliches bis braunes Harz zurückbleibt. Die Fabrikation der Copallacke beruht auf der Löslichkeit der geschmolzenen Copale in fetten Oelen und Firnissen.

Im Anschluss an die Zuckersche Arbeit, dürften die folgenden Mittheilungen, welche dem trefflichen Werke von Sadebeck: „Die Culturgewächse der deutschen Colonien und ihre Erzeugnisse" entnommen sind, von Interesse sein. Copale werden wohl in allen Tropengebieten der Erde gefunden, in Südamerika der Brasil-Copal, im indisch-malayischen Gebiet der Manila-Copal, auf Neu-Seeland und in Australien der Kauri-Copal. Die grösste Menge und die besten und werthvollsten Sorten liefert Afrika. Der Sansibar-Copal kommt seit längerer Zeit in den Handel und gilt als der beste. Er stammt von Trachylobium verrucosum (Leguminosae) und wird entweder direct vom Baume abgenommen, oder aus der Erde ausgegraben. Erstere Sorte, der Baumcopal, kommt als „weisser Sansibar-Copal" oder „Sansibar-Copal in Kugeln" in den Handel im Gegensatz zu dem „Sansibar-Copal ohne Gänsehaut", welcher gegraben wird, aber nur an solchen Stellen, wo gegenwärtig die Trachylobium-Bäume noch stehen. Er ist durch das Fehlen der „Gänsehaut" d. h. der kleinen polygonalen Wärzchen ausgezeichnet, welche das Charakteristicum des „echten" Sansibar-Copals sind. Letzterer ist von einer mit Sand vermengten Verwitterungskruste bedeckt, kommt aber meist gewaschen in den Handel, wodurch die facettirte Oberfläche erst zum Vorschein kommt. Kamerun liefert ebenfalls Copal, jedoch ist seine Abstammung noch nicht mit Sicherheit ermittelt, wahrscheinlich gehört die Stammpflanze aber nicht zur Gattung Trachylobium, sondern zu der nahe verwandten Gattung Copaifera. Derselbe findet sich an einzelnen Stellen Nordkameruns in mächtigen Lagern im Boden und kommt in grossen Stücken in den Handel, welche meist noch von einer starken Verwitterungskruste bedeckt sind. Frisches Harz wurde von Kamerun noch nicht geliefert.

Chemische Unterscheidung von Bernstein und Copal. Nach

allen veröffentlichten Analysen enthält der Bernstein Schwefel, die Copale dagegen nicht. Erhitzt man daher einen Bernstein im Glasröhrchen, so entweichen schwefelhaltige Dämpfe, welche Bleiacetatpapier schwärzen. Bei Copalen tritt diese Reaction nicht ein. O. Rössler[1]) konnte auf diese Weise mit sehr wenig Material nachweisen, dass der in trojanischen und mykenäischen, von Schliemann aufgefundenen Schmuckgegenständen enthaltene Bernstein echt ist.

Ueber seltene Copaivabalsame und Mekkabalsam; von K. Dieterich[2]). Im Anschluss an seine in den Helfenberger Annalen 1897 mitgetheilten Studien über Maracaïbo-, Para- und ostindischen Copaivabalsam hat Verf. die diesbezüglichen Untersuchungen an der Hand seiner für oben genannte Balsame ausgearbeiteten Untersuchungsmethode auch auf seltenere Copaivabalsame ausgedehnt. Es sind dies Angostura-, Bahia-, Carthagena-, Maturin- und westafrikanische Illurinbalsame. Die Resultate dieser Untersuchungen theilt Verf. mit den Untersuchungsergebnissen einiger bekannteren Balsame und verschiedener Mekkabalsame mit.

Ueber Fälschungen von Sandarakharz und Perubalsam mit Colophonium bezw. Ricinusöl berichtete K. Dieterich[3]) auf Grund von Untersuchungen, die er mit dem Handel entnommenen Proben ausgeführt hat.

Zur Analyse von Ammoniacum, Bdellium, Galbanum, Opoponax und Sagapen; von K. Dieterich[4]). Ammoniacum: Verf. hat früher für Ammoniacum und Galbanum eine Methode der Säurezahlbestimmung ausgearbeitet, die sich im Princip an die Bestimmung der Reichert-Meisslschen Zahl bei den Fetten anlehnte. Die Methode ist jedoch sehr umständlich. D. hat deshalb eine einfachere und practischere Untersuchungsmethode ausgearbeitet, welche folgendermaassen ausgeführt wird: 1 g möglichst fein zerriebenes Ammoniacum (kalt stellen, nicht erwärmen) kocht man zur Aufschliessung mit 50 g Wasser und 100 g Alkohol nach einander je eine Viertelstunde lang am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten ergänzt man das Gewicht — einschliesslich angewandter Substanz — auf 150° g, filtrirt und setzt zu 75 g Filtrat 10 cc n/2 alkoholischer Kalilauge, lässt genau 5 Minuten stehen und titrirt mit n/2 Schwefelsäure und Phenolphthaleïn zurück. Die so gefundenen Säurezahlen schwankten zwischen rund 85 und 105. Harzzahl und Verseifungszahl: Zweimal 1 g Ammoniacum zerreibt man und übergiesst mit je 50 cc Petroleumbenzin (0,700 spec. Gew. bei 15° C.), fügt dann je 25 cc alkoholischer n/2 Kalilauge zu und lässt bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschwenken in zwei verschlossenen Flaschen von 1 l Inhalt 24 Stunden stehen. Die eine Probe wird nun unter Zusatz von 500 cc Wasser und unter Umschwenken mit n/2 Schwefel-

1) Arch. f. Pharm. Bd. 237, S. 239. 2) Pharm. Centralb. 1899. 311.
3) Pharm. Ztg. 1899, No. 64. 4) Apoth. Ztg. 1899. S. 509.



säure und Phenolphthaleïn zurücktitrirt. Man erhält die Harzzahl durch Multiplication der gebundenen cc KOH mit 28. Zur zweiten Probe setzt man noch 25 cc wässeriger n/2 Kalilauge und 75 cc Wasser, lässt abermals 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, verdünnt mit 500 cc Wasser und titrirt mit n/2 Schwefelsäure und Phenolphthaleïn unter Umschwenken zurück. Man erhält die Verseifungszahl, indem man die cc gebundenen KOH mit 28 multiplicirt. Als Grenzwerthe fand D. 99,4—155,4 für die Harzzahl und 145,6—162,4 für die Verseifungszahl. Ein afrikanisches Ammoniacum von Ferula tingitana gab folgende Werthe: S.-Z. 64,29; 51,56; 47,59; 92,21. H.-Z. 103,89; 104,59. V.-Z. 105,3; 108,10. Nach denselben Methoden wird Galbanum untersucht Die Säurezahl schwankte zwischen rund 25 und 65, die Harzzahl zwischen 107,5—122,5 und die Verseifungszahl zwischen 116,2—135,8. Ein Zusatz von Ammoniacum erhöht die Säurezahl, Asa foetida erniedrigt sie. Bdellium, Opoponax und Sagapen werden wie Myrrha untersucht. a) Säurezahl: 1 g der möglichst fein zerriebenen Droge übergiesst man mit 30 cc destillirten Wassers und erwärmt eine Viertelstunde am Rückflusskühler. Nach Zusatz von 50 cc Alkohol kocht man noch eine Viertelstunde im Dampfbade am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten titrirt man mit n/2 alkoholischer Kalilauge und Phenolphthaleïn bis zur wirklichen Rothfärbung. Durch Multiplication der verbrauchten cc Lauge mit 28 erhält man die Säurezahl. b) Verseifungszahl: 1 g der fein zerriebenen Gummiharze übergiesst man mit 30 cc Wasser, lässt eine halbe Stunde stehen und fügt dann 25 cc n/2 alkoholischer Kalilauge hinzu, kocht eine halbe Stunde auf dem Dampfbade am Rückflusskühler und titrirt nach dem Erkalten und Verdünnen mit Alkohol zurück. Die Anzahl der gebundenen cc KOH mit 28 multiplicirt giebt die Verseifungszahl. c) Die Esterzahl erhält man durch Subtraction der Säure- von der Verseifungszahl. Es wurden folgende Werthe erhalten:

	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.
1. Bdellium, afrikanisch .	12,79	70,00	82,79
	14,43	69,33	83,76
2. „ „ .	9,73	96,39	106,02
	11,96	95,57	107,53
3. „ „ .	19,21	90,66	109,87
	20,81	90,14	110,95
4. „ indisch . . .	35,69	46,75	82,44
	37,19	48,46	85,65

Die Zahlen stimmen gut überein und zeigen, dass indische Bdellium auf diesem Wege wohl zu unterscheiden ist von dem gewöhnlichen afrikanischen Bdellium.

	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.
1. Burseraceen-Opoponax	23,84	83,01	105,85
	30,92	97,24	128,16
2. „ „	10,46	85,74	96,20
	16,40	81,94	98,34
3. „ „	24,03	125,01	149,04
	28,20	124,62	152,82

	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.
1. Umbelliferen-Opoponax, flüssig, Teheran (Jovishir Drops)	32,43	105,46	137,89
	33,06	119,58	152,64
2. Umbelliferen-Opoponax, fest, Teheran (Jovishir Dry)	35,00	114,07	149,07
	36,86	126,90	163,76
3. Umbelliferen-Opoponax, alt	53,40	142,60	196,00
	58,57	140,50	199,07

Die Zahlen stimmen infolge der vielen Verunreinigungen verhältnissmässig schlecht überein. Immerhin scheinen die Werthe des Umbelliferen-Opoponax höher als beim Burseraceen-Opoponax zu liegen. Das letztere ist jetzt gewöhnlich im Handel, ersteres ist nur schwierig zu erhalten, trotzdem es früher das medicinisch wichtige war.

	S.-Z.	S.-Z.	V.-Z.
Sagapen	13,96	31,29	45,25
	14,81	39,37	54,18

Zur Analyse von Anime, Carannaharz, Dammar, Mastix, Ladanum, Sandarak, Tacamahaca und Turpethharz; von Karl Dieterich [1]). Anime: Es wurden zwei Sorten ostindische und zwei Sorten westindische Anime untersucht in der Weise, dass das Harz in Alkohol gelöst und zur Bestimmung der Säurezahl direct titrirt wurde. Zur Verseifung wurde 1 g Harz eine halbe Stunde mit n/2-alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht; nach dem Erkalten wurde mit n/2-Schwefelsäure zurücktitrirt. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.
Anime ostindisch . .	29,69	29,77	59,46
	30,64	38,67	69,31
Anime westindisch . .	45,36	113,93	159,29
	47,20	102,39	149,59

Carannaharz: Eine Sorte dieses Harzes, von den Antillen stammend, gab nach derselben Methode wie Anime behandelt, folgende Werthe:

S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.
79,37	110,48	189,85
79,37	111,84	191,21

Dammar: Auf Grund seiner Untersuchungen über die Bestimmung der Säurezahl wird vom Verfasser die Anwendung folgender Methode empfohlen: 1 g Dammar übergiesst man mit 50 cc Benzin (spec. Gew. 0,700 bei 15° C.), fügt 20 cc

1) Pharm. Centralh. 1899, S. 453.

n/2-alkoholischer Kalilauge hinzu und lässt 24 Stunden verschlossen stehen. Man titrirt dann unter Vermeidung eines Wasserzusatzes mit n/2-Schwefelsäure unter Benutzung von Phenolphthaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen cc KOH mit 28 multiplicirt giebt die Säurezahl. — Die untersuchten ostindischen Dammarsorten zeigten für die Säurezahl Grenzwerthe von rund 20—30. — Gemische von Dammar und Colophonium gaben folgende Säurezahlen:

Dammar mit 25 % Colophonium . . .	58,80	56,33
„ „ 50 „ „ . . .	96,94	97,68

Eine Sorte schwarzes Dammar (wahrscheinlich von Canarium rostratum) ergab bei der Untersuchung nach obigem Verfahren die Säurezahlen 49,14 und 53,35, ein Harz von Canarium strictum 73,01 und 74,41. Mastix: Verschiedene Mastixsorten, nach derselben Methode wie unter Dammar angegeben, untersucht, ergaben folgende Säurezahlen:

Bombay-Mastix	137,60	139,00
	103,89	103,89
Levantin. Mastix . . .	65,28	65,99
Türkisches Mastix . . .	90,56	90,26

Durch diese Zahlen lassen sich die verschiedenen Handelssorten von Mastix unterscheiden. Ladanum wurde nach der gewöhnlichen Methode, wie sie nach Hübl bei Fetten gebraucht wird (s. Anime), untersucht. Es wurden bei folgenden Handelssorten die angebenen Zahlen gefunden:

	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.
Ladanum véritable (franz. Handelswaare)	91,37	116,10	206,47
	91,78	120,26	212,04
Ladanum véritable (franz. Handelswaare)	98,05	102,06	200,11
	98,36	109,88	208,24
Res. Ladani vera (deutsche Handelswaare)	54,08	167,87	221,95
	54,69	161,95	216,64
Res. Ladani vera (deutsche Handelswaare)	54,01	116,18	220,19
	51,85	168,39	220,24
Ladanum usu Candia	113,81	87,88	201,69
	114,80	87,98	202,78
Ladanum in Broden (sehr unrein) . .	14,06	47,64	61,70
	13,42	39,46	52,88

Sandarak, nach der Methode wie unter Dammar angegeben untersucht, wies folgende Zahlen auf (da nach den Untersuchungen von Tschirch und Balzer das Sandarakharz esterfrei ist, so sind nur Säurezahlen zulässig):

		S.-Z.	
Mogador-Sandarak	. . . .	160,06	160,06
„ „	. . . .	157,95	158,65
„ „	. . . .	143,91	144,61
Marokko-Sandarak	. . . .	174,10	174,80
Austral. Sandarak	. . . .	139,00	139,00
„ „	fein elect. . .	129,87	130,57
„ „	secunda . . .	144,61	144,61
„ „	ordinär . . .	155,84	157,25
Kleinasiatischer Sandarak	. . .	179,01	179,71

Die Harzsäuren des afrikanischen Sandarak ergaben, wie oben bestimmt, die Werthe: S.-Z. 141,10 und 141,10. Tacamahaca lieferte nach der unter Animo angegebenen Methode untersucht folgende Werthe:

	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.
Bourbon-Tacamahak . .	38,10	68,22	106,32
	39,56	78,47	117,53
Westindisches Tacamahak	28,40	68,43	96,83
	22,71	75,88	98,59
Westindisches Tacamahak	20,39	77,33	97,72
	27,75	95,15	122,90
Ostindisches Tacamahak .	32,99	38,81	71,86
	34,43	36,57	71,00
Ostindisches Tacamahak .	21,41	32,67	54,08
	21,37	37,58	58,90
Ostindisches Tacamahak .	22,20	60,90	83,10
	22,60	66,31	88,97

Die grossen Schwankungen in diesen Zahlen erklären sich aus der Unreinheit und dem Kalkgehalt der einzelnen Sorten. Turpethharz wies bei der Untersuchung nach dem unter Anime beschriebenen Verfahren folgende Zahlen auf:

	I.	II.	III.	IV.
S.-Z.	20,73	24,45	22,93	20,50
E.-Z.	139,98	137,27	141,01	139,99
V.-Z.	160,71	161,72	163,94	160,49

Die aus den angeführten Zahlen sich ergebenden Schlüsse sind leicht zu ziehen.

Ueber Myrrhe und Bdellium brachte Holmes[1]), der diese Drogen bereits öfter in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen hat, wieder neuere Nachrichten, in denen er ausführt, dass auffallender Weise die Stammpflanzen dieser seit mehr als 3000 Jahren bekannten Producte noch immer nicht hinreichend ermittelt seien. Um den Forschern Fingerzeige beim Einsammeln von Material zu geben, beschreibt Holmes die Drogen und die bisher in Frage kommenden Pflanzen: 1. Somali-Myrrhe, unregelmässige, runde Stücke von einem bis drei Zoll Durchmesser, aussen braun, oft trübe, bräunlich bestaubt, im Bruch durch-

1) Pharm. Journ. 4. Ser., 1898. Nr. 1488.

scheinend, oft mit opaken Streifen, aussen oft mit Thränen von eingetrocknetem Oel besetzt. Geruch aromatisch, Geschmack bitter. 2. Fadhli- oder arabische Myrrhe, kleinere bis $4^1/_2$ Zoll starke, gummiartig aussehende Stücke mit glatter Oberfläche. Geruch weniger stark als bei voriger, Geschmack bitter. Streifen und Tropfen fehlen. 3. Yemen-Myrrhe, unregelmässig runde Stücke von der Grösse wie 1, dunkelrothbraun, mit röthlichbrauner Oberfläche, Bruch röthlichbraun, opak, Geruch strenger als bei 1, Geschmack bitter, etwas unangenehm aromatisch. Streifen und Tropfen fehlen. 4. Parfümirtes Bdellium oder „Habaghadi", in Grösse und Aussehen der echten Myrrhe sehr ähnlich, auch mit opaken Streifen im Bruch. Geschmack weniger bitter, aber schärfer, Geruch an den mancher Pilze erinnernd. 5. Afrikanisches Bdellium, harte, rundliche, oft blasse, oft dunkelgraubraune Stücke von harzigem Bruch ohne Streifen aber mit glänzenden Punkten, durchscheinend, aussen oft mit einer opaken pulvrigen Schicht bedeckt. Geruch an den von Cedernbleistiften erinnerend, Geschmack nicht bitter aber scharf. 6. Opakes Bdellium, rundliche, 1 bis $1^1/_2$ Zoll starke Stücke von blassbrauner Farbe, im Bruch dunkel, opak, Geschmack sehr bitter und scharf. Geruch cedernholzartig. 7. Hotai, dem opaken Bdellium ähnlich, aber zerbrechlicher, von seifenartigem, nicht aromatischem, kaum bitteren Geschmack. 8. Durchsichtiges Gummiharz, bräunlichgelbe Stücke wie Myrrhe, aber durchsichtiger, weissstreifig. Geschmack bitter, scharf. Das Genus *Commiphora* (*Balsamodendron*) umfasst nach Engler mehr als 60 nur in Afrika und Arabien heimische Arten, kleine Bäume oder grosse Sträucher, häufig dornig. Die Blätter bestehen gewöhnlich aus drei Blättchen. Die Blüthen sind klein und unscheinbar und bilden meist kleine Büschel in den Blattachseln, doch kommen auch lange und sogar zweitheilige Blüthenstiele vor. Früchte klein, mehr oder minder oval, oft zugespitzt, ca. $^1/_3$ Zoll lang, fleischig, einen einsamigen Stein enthaltend. Der aus den Zweigen tretende Milchsaft ist zuerst von Butterconsistenz und erhärtet dann zur Droge des Handels. Zur Erkennung der Pflanzen giebt Holmes folgenden Schlüssel: 1. Blätter selten die Länge von 2 cm überschreitend, Blüthen in kleinen, seitlichen Büscheln. *Commiphora myrrha* Nees nebst Var. *mol-mol* Engl., *C. Playfairii* Hook. f., *C. opobalsamum* Engl., *C. quadricincta* Schwf. und *C. Robecchii* Engl. 2. Blätter selten länger als 4 cm, Blüthen in kleinen axillären Büscheln. *C. abissiniae* nebst Var. *simplicifolia*, *C. Schimperi* Engl., *C. rostrata* Engl., *C. gurreh* Engl., *C. rivae* Engl., *C. samhariensis* Schwf., *C. africana* Engl., *C. Hildebrandtii* Engl., und *C. serrulata* Engl.. 3. Blätter 4 cm lang und länger. Blüthen auf langen, verzweigten Stielen, gewöhnlich an der Spitze der Zweigchen. *C. Kataf* Engl., *C. erythraea* Engl., und die Var. *subpubescens* Engl. Alle angeführten Arten werden vom Verfasser näher charakterisirt und durch Abbildungen kenntlich gemacht.

Kautschuk und Guttapercha. Obwohl eine ziemlich grosse

Anzahl von Pflanzen einen kautschukähnlichen Milchsaft führt, verwendet man für die Kautschukgewinnung und die fabrikmässige Bearbeitung den Milchsaft von verhältnissmässig nur wenigen Pflanzenarten, deren wichtigste (nach Sadebeck, Culturpflanzen der deutschen Colonien) folgende sind: 1. *Hevea brasiliensis* Müll. Arg. (Euphorbiaceae), Südamerika, liefert die Primasorte des Kautschuks, den sog. Para-Kautschuk, stellt aber solche Anforderungen an Standort und Klima, dass sich ihre Cultur anderwärts nicht empfiehlt. Sie gedeiht zwar auch in anderen Tropengegenden; aber nur in ihrer Heimath, dem Inundationsgebiet des Maranon, ist die Pflanze im Stande, einen guten Kautschuk zu liefern. 2. *Manihot Glaziovii* Müll, Arg. (Euphorbiaceae), Südamerika, liefert den Ceara-Kautschuk. Die Cultur dieser Pflanze empfiehlt sich nicht für ein feuchtes tropisches Klima, möglicherweise für ein trockenes wie z. B. die ostafrikanische Steppe. 3. *Ficus elastica* Roxb. (Moraceae), Südamerika, der bekannte Gummibaum, gehört zu den wichtigsten und ausgiebigsten Kautschukpflanzen, ohne Culturversuchen grössere Schwierigkeiten entgegenzustellen. Die Vermehrung erfolgt fast immer durch Stecklinge. 6 bis 8 Jahre nach der Anpflanzung erreicht der Stamm bereits einen Umfang von 1 bis 1,5 m, die Laubkrone einen solchen von 45 bis 50 m, er liefert alsdann z. B. auf Sumatra und Borneo bei einem einmaligen Anzapfen schon mehr als 2 kg Kautschuk. 4. Die *Landolphia-Arten* (Apocynaceae), welche im tropischen Afrika einheimisch und zugleich die wichtigsten Kautschukpflanzen der deutschen Colonien sind, kletternde oder aufrechte Sträucher, deren Früchte grosse kugelige Beeren, von den Eingeborenen sehr gerne gegessen und vielfach von denselben höher geschätzt werden als der Milchsaft, Die wichtigsten Arten sind: *Landolphia comorensis var. florida* (tropisches Afrika), *L. Hendelotii* (trop. West- und Centralafrika), *L. Kirkii* (Ostafrika). Der Milchsaft von *Kickxia africana* hat sich als durchaus unbrauchbar für die Kautschukgewinnung erwiesen. Der infolge Einschneiden in die Stämme oder Aeste aus den Wundstellen herausfliessende Milchsaft wird auf verschiedene Weise weiterverarbeitet. Die beste Sorte, der Para-Kautschuk aus Hevea brasiliensis, wird durch Erhitzen des Saftes über offenem rauchenden Feuer gewonnen. Diese Methode, den Saft zum Gerinnen und Eintrocknen zu bringen und zugleich zu räuchern, hat den Vortheil, dass die Eiweissstoffe zerstört, und der Kautschuk selbst gegen die Einwirkung von Infectionsorganismen geschützt wird. Der Milchsaft der Landolphia-Arten, der Kautschuklianen des tropischen Afrika wurde früher mit dem Saft der eigenen Früchte bespritzt, um ihn zum Gerinnen zu bringen. Jetzt wird Citronensaft hierzu verwendet. Auch durch freiwilliges Verdunstenlassen der flüssigen Bestandtheile des Milchsaftes oder durch Kochen desselben wird Kautschuk gewonnen. *Guttapercha* wird ausschliesslich aus dem Milchsaft von *Sapotaceen* gewonnen, von *Palaquium Gutta* (Hook.) Burck=*Isonandra Gutta* Hook.,

Dichospis Gutta Benth. et Hook f., Malacca neuerdings auch von *Palaquium borneense* und *Palaquium oblongifolium* auf Sumatra. Der Verfasser empfiehlt die Cultur dieser Bäume sowie der im indisch-malayischen Gebiete verbreiteten, ebenfalls Guttapercha liefernden *Payena Leerii* für Culturversuche namentlich auf Neu-Guinea. Die Gewinnung des Milchsaftes erfolgt ähnlich wie bei den Kautschukbäumen, derselbe gerinnt jedoch von selbst, und trocknet zu einer schwammigen etwas porösen Masse, bald nachdem er vom Baume abgezapft ist. Die rohe Guttapercha wird, nachdem sie mehrfachen Reinigungsprocessen unterworfen war, ebenso wie Kautschuk vulkanisirt.

Zur Herbeiführung besserer Methoden in der *Kautschukbereitung* hat Axel Preyer[1]) eingehendere Untersuchungen angestellt. Guter Rohkautschuk soll procentisch möglichst viel Kautschuk enthalten, hoch elastisch, nicht klebrig oder brüchig, sondern fest und zähe, ferner gleichmässig sein, er soll möglichst wenig Wasser und keine faulenden Substanzen (Eiweiss) einschliessen. Die an alkohollöslichen Stoffen (Harzen) reichen Producte sind meist so klebrig, später brüchig, dass sie wenig oder garnicht brauchbar sind. Es handelt sich daher bei der Kautschukbereitung vor allem darum, den Kautschuk — unter möglichst geringem Kostenaufwand — erstens von Eiweiss, zweitens von harzartigen Stoffen zu befreien, und drittens den Wassergehalt nach Möglichkeit zu vermindern. Nach den zunächst im kleinen angestellten Versuchen des Verfassers ist es möglich, einen rein weissen Kautschuk, der — nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser, und Trocknen — an der Luft hell bleibt, zu gewinnen, wenn man den frischen Milchsaft der Kautschukpflanzen oder besser den centrifugirten Milchcrème in eine wässerige siedende Lösung von Chloralhydrat oder von Aweisensäure in dünnem Strahle einträgt und die Mischung einige Minuten im Kochen erhält. Wegen des höheren Preises des Chloralhydrats ist diesem die Ameisensäure vorzuziehen, zumal dieselbe leicht wieder gewonnen werden kann. Wie sich dies Verfahren im Grossen bewähren wird, sollen weitere praktische Versuche lehren.

Ueber Ausnutzung und Anbau von Kautschukpflanzen in Kamerun äusserte sich Preuss[2]), der Leiter des Kgl. Botan. Gartens in Victoria (Kamerun). Hiernach ist die Ausbeutung der Kautschukpflanzen im ganzen Schutzgebiete als Raubbau zu bezeichnen. Die Bäume werden dabei niedergeschlagen, die Lianen zerstückelt. Die Kautschukbäume werden nach Ansicht von Preuss nur durch Anpflanzungen erhalten und vor der allmählichen Ausrottung geschützt werden können. Die Lianen wachsen, wenn abgeschnitten, immer wieder nach, auch werden sie ihrer Früchte wegen geschont. *Manihot Glaziovii*, der Ceara-Kautschuk-

1) Der Tropenpflanzer 1899. S. 327.
2) Ebenda. Heft 1.

baum, ist früher in Kamerun durch zwei Schweden planmässig angepflanzt worden, die Cultur wurde jedoch wegen der geringen Ausbeute an Kautschuk wieder aufgegeben. Seit 1897 stehen auf der Soppopflanzung im Kamerungebirge eine Anzahl aus Samen gezogene Pflanzen von *Landolphia florida,* Benth., im Botanischen Garten zu Victoria befinden sich ebenfalls verschiedene Kautschukpflanzen. Verf. hält besonders *Hevea brasiliensis, Urostigma Vogelii, Castilloa elastica* und einen der *Kickxia africana* ähnlichen Kautschukbaum für anbauungswerth und stellt sich die Aufgabe, die besten dieser Kautschukpflanzen zu ermitteln.

Das Auffinden der echten, Kautschuk liefernden Kickxia africana Benth. in Kamerun und deren Einführung in den Versuchsgarten zu Victoria ist Preuss[1]) nach vieler Mühe gelungen. Bekanntlich wurde im Jahre 1897 die *Kickxia africana* als diejenige Pflanze bezeichnet, welche die grossen Mengen Kautschuk liefere, die von Lagos auf den Markt kommen. Dem wurde indessen von deutschen Botanikern widersprochen, indem sich Milchsaft, welcher angeblich von der echten *Kickxia africana* stammte, als kautschukfrei erwies. Die Stammpflanze war von Schumann am botanischen Museum zu Berlin wie oben bestimmt worden. Hiermit wäre die Frage für Kamerun, wo der nicht kautschukliefernde Baum vielfach vorkommt, erledigt gewesen, wenn nicht Preuss an der Ansicht festgehalten hätte, dass die echte *Kickxia* dennoch im Schutzgebiete zu finden sei. Mit Hilfe einer besonders zu diesem Zwecke vorgenommenen Expedition ist es ihm nun nicht nur gelungen, die wirkliche Stammpflanze aufzufinden, sondern auch dieselbe in den Versuchsgarten zu Victoria überzuführen, wo sie sich eines guten Gedeihens erfreut. An der Hand des lebenden Materials konnte Preuss endlich feststellen, dass *Kickxia africanu* Benth. in der That die echte Stammpflanze des Lagoskautschuks sei und dass in Berlin infolge der Mangelhaftigkeit des zur Verfügung gewesenen Materials ein Irrthum bei der Identificirung der Pflanze untergelaufen sei. Die Preuss'sche That ist von grosser Bedeutung für die Entwickelung des Kameruner Schutzgebiets, da sie die Aussicht für einen neuen sehr lohnenden Exportartikel eröffnet.

Ueber Castilloa-Kautschuk brachte Warburg[2]) eine grössere Abhandlung nebst Abbildung. Wenn die Production dieses Kautschuks quantitativ auch der des Para-Kautschuks weit nachsteht, so ist die Sorte für uns doch aus dem Grunde von grösster Bedeutung, weil die Cultur dieses Baumes in unseren Colonien am meisten Aussicht auf Erfolg zu haben scheint. *Castilloa elastica* ist ein zur Familie der Artocarpeen gehöriger, grosser Baum, der vom südlichen Mexiko bis Ekuador wild vorkommt und zwar in Höhen bis etwa 450 m über dem Meere, besonders viel in

1) Tropenpflanzer 1899. 2.
2) Ebenda 1898. Nr. 11.

Wäldern, welche die Flüsse begleiten, aber auch in den Grasflächen. Der 60—120 cm dicke Stamm ist glatt und gelb, das Holz schlecht und vergänglich. Die herzförmigen Blätter fallen in der Trockenzeit ab. Eigenthümlich ist ein Dimorphismus der Zweige. Es sind „unechte" Zweige vorhanden, in deren Achseln sich nur Blüthenstände entwickeln, worauf sie abfallen und „echte" Zweige. Die unechten lassen sich nicht zur Vermehrung benutzen. Ausser C. elastica scheint es mindestens noch eine andere Art zu geben, *C. tunu,* die einen nicht elastischen Kautschuk liefern soll. Ob die von Collins beschriebene *C. Markhamiana* von Panama in die Gattung Castiolloa gehört, scheint zweifelhaft; sie liefert einen minderwerthigen Kautschuk. Die Bereitungsweisen des Castilloa-Kautschuks sind je nach den Gegenden sehr verschieden. In Mexiko macht man 2—3 Einschnitte in den Baum und fängt den Milchsaft in Töpfen auf. Andere schneiden eine spiralige Rinne in den Stamm. Bedeckt man die Wunde mit Lehm, so soll man den Baum 25 Jahre lang ausnutzen können. Man bringt die Milch in einem Fasse mit Hahn durch eine Lösung von Kochsalz oder Natriumbicarbonat zum Gerinnen. In Brit.-Honduras coagulirt man die Milch durch das Decoct einer Windenart, in Nicaragua durch das von Lianen oder Winden. In Nicaragua und Panama führt die Ausbeutung des Baumes häufig zu dessen Vernichtung. Da infolge Raubbaues die freiwachsenden Bäume allmählig ihrer Ausrottung entgegengehen, bemüht man sich jetzt vielfach die Pflanze zu cultiviren. Hierzu eignen sich alle Gegenden, in denen mit Erfolg Cacaobau getrieben wird. Die Anzucht geschieht durch Samen oder Stecklinge bezw. Markotten; die verschiedenen Methoden werden eingehend beschrieben. Der weitere Abschnitt handelt von der Mischcultur des Baumes mit Cacao, sowie von der Plantagen- und Forstcultur in reinen Beständen. Es wird ferner die Cultur der Pflanze in Centralamerika und in Java beschrieben. Von neueren Erfahrungen über die Behandlung des Saftes sind die Angaben Biffens von Interesse, nach denen man den Kautschuk sehr zweckmässig durch Centrifugiren abscheidet und dann durch Druck eine feste Masse daraus herstellt. Hart fand, dass beim Hinzufügen von Wasser zum Milchsaft der Castiolla die Kautschuktheile an die Oberfläche kommen, worauf sie durch Wärme nach vorherigem Hinzufügen von Essigsäure zum Coaguliren gebracht werden können. Einen grossen Raum in der bemerkenswerthen Arbeit nehmen die Daten über den Ertrag der Kautschukplantagen ein, worauf ein Kostenanschlag für die Anlage einer Pflanzung in Centralamerika folgt. In allen Fällen steigert man den Werth einer Plantage durch Anpflanzung von viel Castilloabäumen ganz bedeutend.

In Kew Bulletin[1]) findet sich ein ausführlicher Artikel über *Hancornia speciosa* Gomez und dem von diesem Baum abstam-

1) 1899, Sept. und Octb. S. 185.



menden *Mangabeirakautschuk.* Das zu den Apocynaceen gehörige Gewächs findet sich in den sogenannten Campos cerrados der brasilianischen Provinzen Pernambuco, Bahia, Goyaz, Minas Geraes, Matto Grosso und Sao Paolo. Der Kautschuk wird hauptsächlich in den Provinzen Bahia und Pernambuco gewonnen. Reichlich kommt der Baum in Goyaz und Minas Geraes vor, wo er eine typische Pflanze ihrer Campos cerrados ist. In der Kaffee producirenden Provinz von Sao Paolo kreuzt die Hancornia die nördliche Grenze der Provinz, den Rio Grande, und dehnt sich südlich bis zum Paranaparema, fast bis zum Wendekreis des Steinbocks, aus, fehlt aber in dem Küstengebiete und dem unter dem Namen Serra da Mer bekannten Höhenzuge. Nach Westen hin verbreitet sie sich durch Matto Grosso bis zur Grenze von Peru. Auch hat Balansa in Paraguay bei Jacuati südöstlich von Concepion eine nahe verwandte Pflanze gefunden, und sehr wahrscheinlich ist auch der von den Guaranis Manga-Icé genannte Baum, von welchem bei Villa San Pédro ein guter Kautschuk in grossen Mengen gesammelt wird, damit identisch. Der Mangabeirabaum der Brasilianer erreicht eine Höhe von 16—23 Fuss, in Sao Paulo nur von 12 Fuss. Der Umfang seiner Krone übertrifft nicht selten die Höhe des Baumes; die häufig hängenden Zweige tragen kurze Seitenzweige, die nur an den Spitzen beblättert sind. Die jungen Zweige sind bräunlich und glatt, die alten von einer korkigen Rinde bedeckt. Die kurzgestielten, gegenständigen, paarigen Blätter sind elliptisch oder länglich elliptisch, nach der abgerundeten Spitze zu verschmälert, 2 bis 4 Zoll lang und $^1/_2$—$1^1/_2$ Zoll breit und zeigen einen graden Mittelnerven, von welchem jederseits zahlreiche, einander parallel laufende Seitennerven abgehen. Die kurzgestielten Blüthen sind etwa $1^3/_4$ Zoll lang und stehen zu sieben an den Enden der Zweige; Kelch klein, glatt oder behaart, mit 5 kleinen, eirunden, stumpfen Zähnen; Blumenkrone $1^1/_3$—$1^3/_4$ Zoll lang, mit langer, schmaler, walzlicher Röhre, in der Mitte mit Haaren besetzt und mit 5 kleinen, lanzettlichen, etwas zurückgeschlagenen Lappen, die halb so lang wie die Röhre sind; Staubfäden 5, mit lanzettlichen, spitzen Antheren, Griffel fadenförmig, lang, mit 2lappiger Narbe, Ovarium 2zellig, von den zahlreichen Eichen sind nur wenige in der reifenden Frucht vollkommen reif. Die Frucht ist von der Grösse einer Pflaume, fleischig, von angenehmem Geschmacke, in reifem Zustande gelb mit rothen Streifen; sie wird viel gegessen, roh oder gekocht, hält sich aber nur kurze Zeit. Die Portugiesen nennen sie Mangába, die Eingeborenen Tambiúcattú, was „gut zum Essen" bedeutet. Man macht daraus ein Getränk und eine Conserve. Für die Cultur des Baumes soll sandiger Boden am passendsten sein. Die Angabe, dass der Baum 3000, ja selbst 5000 Fuss über dem Meere gedeihe, scheint nicht zuzutreffen. In der Provinz Sao Paulo pflanzt man ihn durch Ableger und durch Samen fort. Zum Abzapfen des Saftes sind 5—6jährige Bäume reif. Man bewerkstelligt dies, indem

man spiralige oder in bestimmten Entfernungen von einander stehende Kerbe in die Rinde macht und den ausfliessenden Saft in einem Thongefässe auffängt. Der Ausfluss dauert etwa eine Viertelstunde und beträgt 2 Pfund (in dem berühmten Kaffeedistrict der Terra roxa, „rothe Erde“ von Sao Paulo sogar 11 Pfund) Saft, der durch einen Rindenfarbstoff einen Stich in Rosa hat. Man giesst den Milchsaft dann in grössere Gefässe und mischt ihn mit Alaun, wodurch er in 2—3 Minuten coagulirt, presst den Kautschuk mit der Hand aus und hängt ihn auf Stöcken in der Sonne auf, damit die Flüssigkeit abtropft. Dann formt man ihn in grosse Kuchen (Biscuits), die immer noch viel Wasser enthalten und zu der als „feuchter Kautschuk“ bekannten Sorte gehören. Es sind dies die sogen. Pernambucobiscuits, die sich durch ihre Rosafärbung im Innern charakterisiren, häufig aber Höhlungen mit Alaunlösung einschliessen, so dass bei der Bearbeitung ein nicht unbedeutender Verlust (manchmal selbst 50 %) statthat. Eine bessere Bereitungsweise, namentlich die Ersetzung der Biscuits durch dünne Schichten, würde das Product dem Parakautschuk im Preise gleichstellen. Abgesehen von Pernambuco, wird Mangabeirakautschuk auch von Bahia in erheblichen Mengen exportirt, z. B. 1893 schon 3293 Ballen im Werthe von 20362 Pfund Sterling. Geringe Mengen wurden aus der Provinz Matto Grosso den Paraná hinunter durch Paraguay, grosse von Minas Geraes über Rio Janeiro ausgeführt. In der neuesten Zeit ist auch in Sao Paulo die Kautschukgewinnung ein bedeutender Erwerbszweig geworden. Mittelst der Mogyanaeisenbahn wurden in der ersten Hälfte des Jahres 1898 nicht weniger als 76498 kg verfrachtet, wodurch Santos ein wichtiges Centrum für den Kautschukhandel geworden ist. Man giebt an manchen Stellen die Kaffeepflanzungen auf, um Hancornien zu cultiviren, die weit besseren Ertrag liefern, wie dies auch in einem amerikanischen Consularberichte aus Guatemala bezüglich der Anpflanzung von Castilloa (Kew Bullet. pag. 159) ziffernmässig erwiesen wird. Die von dem Congress beschlossene Aussetzung von Prämien für die Mangabeiracultur und die Acclimatisation anderer Kautschukbäume wird diese bestimmt weiter fördern. Eine neue Quelle für Kautschuk erwartet man übrigens in England von der Häufigkeit von *Landolphia florida* im Sudan. Dieser Klimmstrauch wurde zahlreich am Weissen Nil in den Districten Bongo und Ruhl beobachtet, ist übrigens von den Eingeborenen durch sorgloses Abzapfen schon sehr decimirt.

Ueber *Piralahykautschuk* enthalten die Compt. rend. Mittheilungen [1]). Diese auch als Vahalahykautschuk bezeichnete madagassische Kautschuksorte stammt von *Landolphia Leperieri* H. Jumelle. Sie enthält nur 5 % Harz. Zur Coagulation des Saftes bedient man sich des Citronensaftes oder zerstampfter Tamarindenfrüchte. In der trockenen Jahreszeit ist der Milch-

1) Compt. rend. 129. S. 349.

saft nur in geringer Menge vorhanden, coagulirt aber rasch; die Regenzeit giebt eine Menge Saft, doch ist der Kautschukgehalt gering (nur 6 %). Der Milchsaft hat ein specifisches Gewicht von 0,996, weniger als die meisten Kautschuksäfte. Das trockene Product hat ein spec. Gew. von 0,910 (gegen 0,920 bei Parakautschuk).

Durch den stetig wachsenden Verbrauch an Kautschuk hat die indische Regierung sich veranlasst gesehen, sich nach neuen Quellen für dessen Production umzusehen. Sie hat deshalb neuerdings *Milchsäfte indischer Gewächse* durch David Hooper[1]) einer Untersuchung unterziehen lassen. Fs handelt sich um den Milchsaft von *Ficus bengalensis* L., *Calotropis gigantea* und *procera* R. Br. und *Excoecaria Agallocha* L. Am ehesten sollte man bei der erstgenannten Pflanze einen Reichthum an Kautschuk erwarten, da dieser heilige Baum der Indier, deren Frucht die sogen. Banianfeige ist, ja zu demselben Genus gehört, wie die den Kautschuk von Assam und Birma liefernde Ficus elastica, doch entsprach das Resultat nicht den Erwartungen, wie auch früher in dem Milchsafte von *Ficus Vogelii* keine zur Ausbeutung genügend zu erachtende Menge gefunden wurde. In einem Gummi elasticum des Banianbaumes, das zur Verfälschung des Assamgummi zu dienen scheint, fand Hooper nur 19,82 % neben einer grossen Menge Harze (65,4 %), die zu gleichen Theilen aus Alban und Fluavil bestehen. Das fragliche Product ist schmutzigweiss, von saurem Geruch und zäher Consistenz, löst sich, ohne vorher zu schwellen, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und zum grossen Theil in Alkohol, wodurch es sich vom Assamkautschuk wesentlich unterscheidet. Dass der Milchsaft von Calotropis gigantea und C. procera eine Art Guttapercha liefert, ist bekannt, doch haben frühere Untersuchungen ergeben, dass es als Isolator für Kabel sich nicht eignet. Die Untersuchung Hooper's bestätigt im Wesentlichen frühere Angaben von Warden, wonach Kautschuk nur in geringen Mengen (höchstens 25 %) neben viel Fluavil, weniger Alban und schwarzem Harze vorhanden sei. Das Resultat der Untersuchung des Milchsaftes von Excoecaria Agallocha ist insofern von Interesse, als sich darin 28 % Harz, Fluavil, fand, aber weder Alban noch Kautschuk vorhanden waren; ausser 28 % Fluavil war nur Wasser und lösliches und unlösliches Eiweiss darin enthalten. Die Analyse zeigt auch, dass der Milchsaft von Pflanzen aus derselben Gattung sehr differente Zusammensetzung haben kann, denn in einer australischen Art, Excoecaria dallachyana Benth. hat Brünnich neuerdings 19 % Kautschuk neben 5,42 % Tannin und 0,58 % in Aether löslichem Harze gefunden. Es ist zu bedauern, dass Hooper seine Aufmerksamkeit nicht dem scharfen Stoffe zugewandt hat, der sich ohne Zweifel in dem Milchsafte von Excoecaria Agallocha finden muss und der auch in den australischen

1) Pharm. Journ. 1899, Juli 29. S. 95.

Species nicht zu fehlen scheint. Nach Hedley soll der Saft von Excoecaria Agallocha von den Australnegern in Queensland früher als Pfeilgift benutzt worden sein. (?) In Australien benutzt man ihn gegen Lepra und bösartige Geschwüre. Aus Excoecaria parvifolia Müll. Arg., aus deren Rinde die Eingeborenen in Australien eine „Waschung“ darstellen, die als Ableitungsmittel bei Schmerzen und Rheuma dient, besitzt scharfen Milchsaft. Der Baum heisst in Travancore Tigermilchbaum, weil der Saft blasenziehend wirken soll. Der Name Excoecaria ist der Pflanze gegeben, weil der Saft, in die Augen gespritzt, Blindheit verursachen soll. Schon Rumphius hat ihn als Arbor excoecans bezeichnet. Uebrigens soll in Südamerika der Milchsaft von Excoecaria biglandulosa Müll. zur Gewinnung von Balata und Kautschuk gebraucht werden. Dass es übrigens ausserhalb Indiens noch eine grössere Anzahl zum Theil bisher noch nicht botanisch festgestellte Kautschuk liefernde Gewächse giebt, ist zweifellos. Erst in der jüngsten Zeit hat Jumelle[1]) einen der auf Madagascar zur Kautschukbereitung am häufigsten benutzten Bäume, den *Guidroa*, botanisch bestimmen können. Es ist eine Apocynee aus der Gattung Mascarenhasia, von Jumelle wegen der filzigen Behaarung der Blattstiele und Blattnerven als *Mascarenhasia velutina* beschrieben. In dem 15—20 cm im Durchmesser messenden Stamme des nicht über 5—6 m hohen Baumes machen die Sakalaven während der trockenen Jahreszeit, wo die Milch sehr dick ist, zahlreiche Einschnitte. Die Milch coagulirt fast unmittelbar unter der Verletzung, wobei sich kleine Gummibänder bilden, welche die Arbeiter eine Stunde später wegnehmen und zu Kugeln vereinigen. Ein Mann sammelt auf diese Weise leicht im Tage 1 kg. Der Baum wächst besonders in trockenen Waldungen im Westen von Madagascar. Botanisch interessant ist, dass K. Schumann den Nachweis geliefert hat, dass auch der Baum mgoa, der auf der afrikanischen Ostküste einen Theil des Sansibar-Kautschuk giebt, eine Mascarenhasia (M. elastica Schum.) ist. Nach Baker kann auch *Mascarenhasia utilis*, die Ramiranja von Madagascar, Kautschuk liefern. Bei Mascarenhasia velutina sind die schuppenförmigen Borken so reichlich mit Milchsaft erfüllt, dass, wenn man sie zerbricht, bei vorsichtigem Auseinanderziehen der beiden Bruchstücke der Kautschuk in zahlreichen Fäden hervortritt, die so elastisch sind, dass die beiden Stücke, wenn man sie liegen lässt, sich einander nähern. Leider lässt es sich nach den neuesten englischen Mittheilungen über die Kautschukgewinnung in Madagascar nicht bezweifeln, dass auch dort, wenn in der bisherigen Weise fortgewirthschaftet wird, man bald zum Ende dieser Industrie gelangen wird. Englische Berichterstatter reden von einem „wahren Vandalismus“, mit welchem die Kautschuk liefernden Bäume und Sträuche zerstört werden und dessen Folge einerseits die Verminderung des Er-

1) Compt. rend. 128. No. 22, 1348.

trages, andererseits die Beimischung fremder Substanzen zu dem Product sei. Allerdings hat man in verschiedenen Theilen der Colonie Heveapflanzen aus Para mit Erfolg cultivirt; aber bestimmt dürfte es das erste Gebot sein, die einheimischen Kautschukpflanzen vor dem Ruin zu bewahren. Es gilt dies nicht bloss von dem oben erwähnten Guidros, sondern auch von der an der Ostküste von Madagaskar neben Landolphien besonders in Betracht kommenden *Barabanja*, bezüglich deren man in Kew[1]) im Zweifel ist, ob sie eine neue Species von Tabernaemontana ist oder auch zum Genus Mascaren hasia gehört. Dieser Baum findet sich in der Gegend zwischen Vohemar und der Bay von Antongil bis zu einer Seehöhe von 1300—1600 Fuss namentlich an den Rändern von Waldungen nnd erreicht in 8—12 Jahren eine Höhe von 50 Fuss und einen Umfang von 5 Fuss. In der Provinz Fort Dauphin giebt eine als Itisy bezeichnete Euphorbiacee den kautschukreichsten Milchsaft. Der geschätzte Kautschuk ist der rothe Kautschuk, der von Landolphia madagascariensis kommt. Analoge Berichte über die übertriebene Ausbeutung der Kautschukpflanzen, die für die ganze Industrie grosse Besorgniss erregt, bringen die neuesten Hefte von Kew Bulletins auch von Lagos, wo es sich hauptsächlich um Kickxia africana uud Ficus Vogelii handelt, und aus Peru, wo namentlich die jetzt mit Sicherheit als eine Castiolla erkannte Stammpflanze des sog. Cancho auszusterben droht, wenn nicht die Methode des Abzapfens eingeführt wird. Lässt sich hier auch Manches durch aufmerksame Waldculturen thun, so dürfte doch die Lösung des Kautschukfrage schliesslich durch die künstliche Darstellung dieses wichtigen Productes geschehen. Die Anfänge dazu sind in England gemacht. Tilden[2]) hat die Beobachtung gemacht, dass der von Greville Williams unter den Producten der trocknen Destillation des Kautschuks aufgefundene Kohlenwasserstoff Isopren, den Tilden 1884 durch Einwirkung mässiger Wärme auf Terpentinöl und andere Terpene erhielt, im Contact mit starken Säuren, namentlich Salzsäure, sich zu einem geringen Theile in eine zähe, feste Masse verwandelt, die mit dem natürlichem Kautschuk identisch zu sein scheint. Leider geht diese Polymerisation des als Methylcrotoylen, $CH_2=CCH_3—CH—CH_2$, aufzufassenden Isoprens erst im Laufe einiger Wochen vor sich und Tilden's Versuche, den Process zu beschleunigen, führten nur zur Bildung von Colophen, einem dicken Oele, das in keiner Weise wie Kautschuk angewendet werden kann.

Als Stammpflanze der Guttapercha von Cochinchina hat Pierre Dichopsis Krantziana D. ermittelt. Nach C. B. Clarke[3]) ist diese Art mit der von ihm bei Tenasserim gefundenen Dichopsis Helferi sehr nahe verwandt oder identisch. Das cochinchinesische Product ist indess von untergeordneter Qualität, könnte aber bei

1) Kew Bull. No. 147, 148, S. 27. 2) Ebenda S. 37.
3) Ebenda 1899. S. 206.

sorgfältigerer Bereitung vielleicht besser werden. Ueberlässt man den Milchsaft sich selbst, so entsteht beim Coaguliren eine weisse Substanz, die weder harzig noch klebrig ist. Wird die Milch mit heissem Wasser coagulirt, wird das Product klebrig.

Eine Guttapercha liefernde Pflanze für das gemässigte Klima dürfte nach Dybowski und Fron[1]) Eucomia ulmoïdes, eine Euphorbiacee sein, welche schon im Jardin colonial in Paris im Freien überwintert hat. Die getrockneten Blätter ergaben nur 2,25 % (bei 70 % Wasser im frischen Blatt), die Früchte getrocknet 27,34 %, frisch 7,4 % in Toluol Lösliches. Das erhaltene Product ist von brauner Farbe, mit metallischem Reflex; in warmem Wasser wird es weich und plastisch, welche Eigenschaft es beim Erkalten verliert.

Gewinnen von Guttapercha[2]). Blätter oder andere Theile von Pflanzen, welche Guttapercha enthalten, werden getrocknet und, wenn sie gross sind, zermahlen oder zerrieben. Dieses Material wird dann unter Druck mit Natronlauge erhitzt und umgerührt, bis der Rückstand nur Guttapercha und Cellulose enthält. Er wird dann filtrirt, gewaschen, durch Pressen oder sonst wie getrocknet, in ein Gefäss gepackt und 24 Stunden lang mit Toluol behandelt. Der Rückstand wird mit Toluol erschöpft, welches später zum Extrahiren von frischem Material in einer geeigneten Reihe von Gefässen benutzt werden kann. Die Lösung wird concentrirt, abgekühlt und mit dem $1^1/_2$—2fachen Volumen 90 %igen Alkohols, rein oder denaturirt, durchgerührt. Guttapercha wird gefällt und entweder mit Alkohol und Wasser gewaschen oder in einem Luftstrome getrocknet; sie wird dann in heissem Wasser macerirt und aufgerollt. Man kann auch mit Schwefelkohlenstoff, der als Flüssigkeit oder als Dampf in einem continuirlichen Extractionsapparate angewandt wird, extrahiren. Aus der Lösung wird Guttapercha durch Zusatz von Aceton gefällt, dann mit Alkohol gewaschen, mit Wasser erhitzt und getrocknet. Das Lösungsmittel kann auch in anderer Weise unter reducirtem oder gewöhnlichem Drucke verdampft werden.

II. Specieller Theil.

Abietaceae.

Die Bestandtheile der Samen von Pinus cembra, deren Oel bekanntlich bei Scorbut gebraucht wird und in der Volksmedicin eine nicht unwichtige Rolle spielt, sind von Schulze und Rongger[3]) untersucht worden. Für den Gehalt der Samentrockensubstanz an den näheren organischen Bestandtheilen und an Asche ergaben sich folgende Zahlen: Proteïnstoffe ($N \times 6$) 6,54,

1) Chem. Ztg. 1899, No. 84. 2) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 26.
3) Landw. Versuchstation 1898. 51. 189; D. Chem. Ztg. 1899.

Glyceride (und freie Fettsäuren) 14,50, Cholesterin (Phytosterin), ungefähr 0,03, Lecithin 0,37, Stärkemehl 2,78, in Wasser lösliche stickstoffhaltige Substanz 6,24, Rohfaser 46,00, Asche 1,60 %. Die nicht bestimmbaren 22 % bestehen vorzugsweise aus Schalenbestandtheilen, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Kalilauge in Lösung gingen. Die Samenschalen machen mehr als 60 % vom Gewichte der Samen aus. Für die Zusammensetzung der Trockensubstanz der Kerne ergaben sich folgende Zahlen: Proteïnstoffe 17,24, Glyceride (und freie Fettsäuren) 49,26, Lecithin 0,99, Stärkemehl 7,43, in Wasser lösliche stickstofffreie Substanz 16,84, Rohfaser 1,19, Asche 3,05 %. Fast die Hälfte vom Gewichte der Kerne besteht also aus fettem Oel.

Auch die Samen von *Picea excelsa* unterzog Rongger einer eingehenden Bearbeitung. Die Samen sind reich an fettem Oel, welches sich aus den zerstossenen Samen leicht durch Aether extrahiren lässt. In diesem Oele konnte Verf. Cholesterin nachweisen, Lecithin nur spurenweise; flüchtiges Oel konnte nicht nachgewiesen werden, was von Interesse ist, da andere Theile von Picea excelsa reich an flüchtigen Oelen sind. Die Fichtensamen enthalten invertirbare Kohlehydrate und zwar Rohrzucker und ein zweites, bisher noch nicht krystallisirbares. Durch Ausziehen mit natronhaltigem Wasser gewann Verf. ein 18,51 % Stickstoff enthaltendes Product ein zweites, 18,52 % Stickstoff enthaltendes Product wurde durch Extraction mittelst Kochsalzlösung erhalten. Aus der mikroskopischen Untersuchung ging hervor, dass Fett in flüssigem Zustande in allen Samentheilen vorkommt, dass Aleuronkörner vorhanden sind und Eiweisskörper in löslicher Form nicht anwesend sind. Die quantitative Analyse ergab: Stickstoff in Eiweisssubstanzen 3,31, Stickstoff in unverdaulichen Stoffen 0,42, Stickstoff in nicht proteïnartigen Körpern unbestimmbare Mengen, Eiweissstoffe 15,89, Nucleïn und andere unverdauliche Stickstoffverbindungen 3,23, Glyceride (und freie Säuren) 35,13, Cholesterin weniger als 0,06, Lecithin 0,12, wasserlösliche stickstofffreie Stoffe (Kohlehydrate etc.) 5,43, wasserunlösliche stickstofffreie Extractivstoffe 7,00, Rohfaser 25,40, Asche 4,74, unbestimmbare Stoffe 3,00 %. Die Untersuchungen über die Spaltungsproducte der aus den Fichtensamen darstellbaren Proteïnstoffe ergaben, dass das Proteïnpräparat bei Spaltung durch Salzsäure sehr viel Arginin, daneben weit geringere Mengen anderer, nicht identificirter Basen, ferner Leucin und Tyrosin liefert.

Chr. Koch[1]) hat die Rinde von *Pinus echinata* Mill., analysirt. Diese als gelbe Tanne (Yellow pine) bekannte Pinusart ist eine der wichtigsten Nutzbäume Nordamerikas, dessen Holz als sehr dauerhaft geschätzt wird und dessen Rinde zum Gerben dient. Die jüngeren Bäume spielen auch in der Terpentinindustrie eine Rolle; doch liefert die Rinde nur äusserst geringe Mengen ätherisches Oel. Der Gerbsäuregehalt stellte sich auf 10,24 %.

1) Americ. Journ. Pharm. 1899, April, S. 165.

Das Tannin gehört zur Gruppe der Eichengerbsäure und geht ausserordentlich leicht in Phlobaphene über.

Ueber Colophonium, Harzspiritus und Harzöl brachte Holmes[1]) eine kleine Monographie. Hiernach scheint die Verschiedenheit in der Farbe des Harzes zum Theil von der Beschaffenheit des Terpentins abzuhängen, aus dem es bereitet ist. Nach Bastin und Trimble giebt der im ersten Jahre abgezapfte Terpentin das helle, wasserklare, sogen. „Fensterglas-Harz". Harz des zweiten Jahres ist mehr oder minder bernsteinfarben, das des dritten Jahres mehr oder minder braun, nicht ganz durchsichtig, das des vierten und letzten Jahres braun bis schwarz und undurchsichtig. Undurchsichtiges weisses und gelbes Harz enthält Wasser, wird aber wieder durchsichtig, wenn das Wasser abgetrieben wird. Wird Colophonium der Destillation unterworfen, so gehen folgende Producte über: Gas 5,2 %, saures Wasser 2,7 %, roher Harzspiritus 3,2 %, rohes Harzöl 85,0 % und Harzpech 3,9 %. Die Ausbeute der Producte wechselt je nach der Qualität des Harzes und der Methode der Destillation. Rohes Harzöl ist nicht von gleicher Zusammensetzung. Im Handel kommen meist zwei Sorten vor, nämlich dickes und dünnes. Das spec. Gew. schwankt zwischen 0,990 und 1,030, die Farbe ist bläulichviolett. Das raffinirte Oel wird durch Behandeln des Rohöles mit Schwefelsäure, Aetznatron und Redestillation dargestellt; je öfter dieser Prozess wiederholt wird, desto blasser ist das Oel. Es ist dunkelroth bis blassgelb und besitzt ein spec. Gew. von 0,980—0,995. Roher Harzspiritus ist dunkelbraun und wird wie das Harzöl gereinigt. Der gereinigte ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,876—0,883, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether, Terpentinöl und Petroläther. Es ist ein Substitut für Terpentinöl. In dem Artikel sind diese Angaben des näheren ausgeführt.

Zur Kenntnis des Colophoniums; von R. Schick[2]). Zur Bestimmung des in Petroläther löslichen Antheiles des Colophoniums bemerkt S., dass die von ihm untersuchten Colophoniumsorten in geringen Mengen des Lösungsmittels fast vollständig löslich sind, und dass erst auf weiteren Zusatz von Petroläther ein flockiger Niederschlag entsteht. Bezüglich der Säure- und Verseifungszahl kann sich Verf. mit den Ansichten K. Dieterichs[3]) nicht einverstanden erklären. Bei 13 verschiedenen Mustern bestimmte er die Säurezahlen durch directe Titration, sowie nach Dieterich und fand, dass zwischen beiden Zahlen Differenzen bis 6,7 vorkamen. Nach Dieterich besteht das Colophon aus dem Anhydrid der Abietinsäure, aus geringen Spuren von Protokatechusäure und aus einem kleinen Antheil indifferenter Stoffe. Bei der Titration der alkoholischen Colophonlösung mit alkoholischer Kalilauge und Phenolphthaleïn als Indicator bleibt der Umschlag von gelb nach roth fest bestehen. Es muss demnach der Ver-

1) Pharm. Journ. 4 Ser. 1899. No. 1493.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, S. 27. 3) dies. Ber. 1898, S. 64.

brauch von KOH entschieden ein bestimmtes Maas für die Menge eines gewissen Bestandtheiles des Colophons sein, und dies wäre das Abietinsäureanhydrid, wenn man nach D. das Colophon in der Hauptsache aus Abietinsäureanhydrid bestehend annimmt. Welche Körper bedingen dann aber die Differenzen bis zu 6,7? Verf. bestimmte in 8 Colophonsorten die Verseifungszahl durch 20 bis 21stündiges Stehenlassen in der Kälte, sowie durch 25 Minuten langes Kochen am Rückflusskühler mit n/2 alkoholischer Kalilauge und Zurücktitriren mit n/2 Salzsäure. Die Differenzen zwischen Dieterichscher Säurezahl und Verseifungszahl nach 20—21 Stunden betrugen 3,7—11,6. Der Verbrauch an Kalilauge nach einer Einwirkung derselben von 2 Stunden ist demnach durchaus nicht beendet. Wäre Colophon lediglich esterfreie Abietinsäure, so wäre doch höchstens die Annahme möglich, dass durch die directe Titration Abietinsäurehydrat, durch längeres Einwirken von alkoholischen KOH Abietinsäureanhydrid gebunden würde. Dann käme man zu dem Ergebniss, dass Colophon zum grössten Theile aus Anhydrid besteht. Der Umschlag bei der directen Titration würde dann aber wohl kaum diese Beständigkeit zeigen. Verf. nimmt im Colophon die Existenz von esterartigen Körpern und eine Verseifung derselben an. Er fand ferner, dass der Verbrauch an alkoholischem KOH bei einer Einwirkung von 12—14 Stunden sein Maximum erreicht. Die bei 12 bis 14stündiger Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Colophon gefundenen Werthe decken sich ungefähr mit den bei der warmen Verseifung erhaltenen Zahlen. Zwischen der Jodzahl und der Art der Colophonsorten bestehen gewisse Beziehungen. Das Jodadditionsvermögen der dunklen Sorten ist kleiner als das der hellen. Die Anordnung von 12 untersuchten Colophonen der Farbe nach gab ungefähr dieselbe Reihenfolge, wie die der Jodzahl (137—173,3) nach. Ein helles Colophon mit der Jodzahl 146,2 zeigte nach ½stündigem Erhitzen im offenen Tiegel auf 300° die Jodzahl 101,7 — also 44,5 Einheiten weniger. Vielleicht kann man das Sinken der Jodzahl in directen Zusammenhang mit der Sauerstoffaufnahme bringen, worüber Untersuchungen im Gange sind. Bei der refractometrischen Untersuchung von 20 %igen Colophonlösungen in Leinöl, welches bei 40° die Refraction 71,5 zeigte, fand Verf., dass die Refractionszahlen nur wenig schwankten (zwischen 90,7 und 92,3). Die Refraction hat er dann zur Bestimmung des Colophons in Mischungen mit Oel angewandt. Er fand, dass der durch die Refraction ermittelte Harzgehalt mit dem nach Twitchell gefundenen ungefähr übereinstimmte. Ein Sinken der Jodzahl bedingt beim Colophon anscheinend eine Erhöhung der Refraction, während bei den Oelen und Fetten nach Mansfeld und Hefelmann mit steigender Jodzahl die Ablenkung im Refractometer zunimmt. Bei der Werthbestimmung des Colophons erscheinen Verf. die Farbe und Verunreinigungen (Sand, Holzstückchen) am wichtigsten. Will man eine chemische Unter-

suchung vornehmen, dann kämen in erster Linie die Säure- und Verseifungszahl, dann die Jodzahl in Betracht.

Zur Beurtheilung des Colophoniums; von K. Dieterich[1]). Gegen die Angaben Schicks wendet sich K. Dieterich in der indem er ausführt, dass das Colophon nach dem heutigen Stand der Wissenschaft als esterfrei angenommen werden muss, also Verseifungs- und Esterzahlen unmöglich sind. Dass die bisherige — unvollkommene Säurezahl + Esterzahl bezw. die Summe beider, die Verseifungszahl, seiner durch Rücktitration erhaltenen Säurezahl entspricht und die so erhaltene Säurezahl der theoretisch berechneten am nächsten kommt, und dass somit nur eine solche Säurezahl richtige Werthe giebt. Dass der Jodzahl keine Bedeutung beizumessen ist. Die chemische Untersuchung des Colophons ist unerlässlich, da absichtlich zugesetzte Verfälschungs- und Beschwerungsmittel sich durch eine äussere Prüfung nicht nachweisen lassen.

Zur Werthbestimmung von Colophonium und anderen Harzen. Den Ausführungen K. Dieterichs gegenüber hält Schick[2]) seine Angaben über das Colophonium vollständig aufrecht. Auch Heupel bestätigt auf Grund seiner langjährigen Erfahrungen in der Lack- und Firnissfabrikation und der fast täglich ausgeführten Bestimmungen der Säure- und Verseifungszahlen von Colophonium, Dammar, Elemi, Sandarak und Copalen die Wahrnehmung Schicks, dass die durch directe Titration gefundenen Werthe für Säurezahlen ganz erheblich von den durch kalte oder warme Verseifung mit überschüssiger Kalilauge und Rücktitration erhaltenen Zahlen abweichen. Er hat als Mittelwerth von mehr als 1000 Bestimmungen die Säurezahl des Colophoniums zu 160, die Verseifungszahl zu 170 gefunden und unterscheidet auch bei den anderen angeführten Harzen streng zwischen Säurezahl und Verseifungszahl, zumal bei den meisten derselben die beiden Zahlen weit höhere Differenzen als beim Colophonium aufweisen. Der von Dieterich und anderen gemachte Vorschlag, für die genannten Harze nur eine Säurezahl gelten zu lassen, ist für die Praxis unannehmbar. Wenn es sich z. B. darum handelt, in einer Harzlösung, welche zum Ueberziehen von Messing oder Kupfer bestimmt ist, die freie Harzsäure auf kaltem Wege scharf zu neutralisiren, so darf nur die durch directe Titration ermittelte Säurezahl in Rechnung gezogen werden. Jedes Ueberschreiten dieser Zahl hat unweigerlich zur Folge, dass die Kupfer- und Messinggegenstände, welche mit dem fraglichen Firniss überzogen werden, anstatt grün durch freie Säure, blau werden. Dagegen ist bei der Herstellung von Ester- oder Schwermetallverbindungen des Colophoniums oder eines der anderen Harze die Bestimmung der Verseifungszahl und Einsetzung dieser in Rechnung unumgänglich, wenn man nicht Gefahr laufen will, zu wenig Metalloxyd oder Alkohol anzuwenden und am Schlusse eine unerwartete

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, S. 100.
2) ebenda, S. 171.

Menge ungebundener Harzsäure zu erhalten. Bei Copalen ist zur Ermittelung der Verseifungszahl eine anhaltende Verseifung unter Druck erforderlich. Für eine Werthbemessung des Colophoniums und der anderen erwähnten Harze hält er die chemische Untersuchung für werthlos.

Zur Beurtheilung des Colophoniums; von K. Dieterich[1]). Den Ausführungen Heupels gegenüber hebt Verf. nochmals hervor, dass er nie behauptet habe, dass nach der directen Titration bei Colophon auf Zusatz von weiterem Alkali keine Zunahme des verbrauchten Alkalis, keine weitere Bindung stattfände. Er habe nur behauptet, dass die direct titrirte Säurezahl zu niedrig liege, dass die Ester- und Verseifungszahlen keine zuverlässigen Zahlen seien, dass die durch Rücktitration erhaltene Säurezahl der Wirklichkeit am meisten entspräche, dass das Colophonium esterfrei sei und Ester- und Verseifungszahlen unmöglich seien. Diese Behauptungen sind bisher nicht widerlegt worden.

Ueber die Zusammensetzung des Colophoniums; von Rob. Henriques[2]). Verf. hat eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, um über folgende Fragen Klarheit zu schaffen: 1. Ist das Colophonium esterfrei und verdankt die bisher bestimmte Aether- oder Esterzahl wirklich der Gegenwart von Estern ihre Entstehung? 2. Hat für den Fall, dass das Colophonium esterfrei ist, die Aetherzahl eine innere Berechtigung, und auf welche chemischen Reactionen ist ihr Vorhandensein zurückzuführen? 3. Welche Klassen von Verbindungen sind danach im Colophonium anzunehmen? Die Ergebnisse seiner Untersuchungen fasst er in folgende Sätze zusammen: 1. Das Colophonium ist esterfrei. 2. Auch Säureanhydride sind in grösserer Menge nicht vorhanden, sondern lediglich unverseifbare Bestandtheile und freie Harzsäuren. 3. Die Harzsäuren lassen sich durch Petroläther in lösliche normale Säuren und in unlösliche Säuren vom Charakter der Lactonsäuren zerlegen. 4. Erstere geben lediglich eine Säurezahl (neben einer ganz unbedeutenden, auf unvollkommener Trennung beruhenden Aetherzahl), letztere neben der Säure- eine recht hohe constante Aether- resp. Verseifungszahl.

Bestandtheile des norwegischen Nadelholztheers. Ausser einer von Nencki und Sieber veröffentlichten eingehenden Arbeit über die chemische Zusammensetzung des russischen Nadelholztheers ist über Nadelholztheere nur wenig bekannt. K. Ström[3]) hat sich nun der grossen Mühe unterzogen, den in den ausgedehnten Waldgegenden Norwegens aus den harzreichen „fetten" Föhrenwurzeln (Pinus silvestris) in sehr primitiver Weise gewonnenen Theer — Bauerntheer —, etwa 30 kg, auf seine Bestandtheile zu untersuchen. Der sirupdicke, rothbraune, stark sauer reagirende Theer zeigte ein spec. Gew. bei 15° C. von 1,068 und war in Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform und Benzol

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, S. 277. 2) Chem. Revue 1899, S. 106.
3) Arch. der Pharm. 1899, 525.

leicht, wegen des Wassergehaltes aber trübe löslich; Petroläther löste nur wenig davon auf. Der frische Theer enthielt in kleiner Menge Kryställchen von suspendirter Pimarsäure. In dem Theerdestillate waren bestimmbar 4,75% flüchtige Säuren (auf Essigsäure berechnet), 10,94% Phenole und 60,8% Kohlenwasserstoffe. Das Säuregemisch setzte sich zusammen aus: Ameisen-, Essig-, Propion-, Buttersäure (normale), Valeriansäure Valeriansäure (normale), Methylpropylessigsäure, Capronsäure (normale), Oenanth- und Caprylsäure (normale); Pelargon-, Caprin- und Pimarsäure (optisch inactiv) waren wahrscheinlich vorhanden. Von Phenolen wurden nachgewiesen: Cresol, Guajakol, Creosol, Aethylguajakol, Propylguajakol, Phenol, $C_{11}H_{16}O_2$ und $C_{12}H_{14}O_2$. Unter den Kohlenwasserstoffen, von welchen etwa 14% fest und 86% flüssig waren, befand sich Reten.

Nach Holmes[1]) ist das *Oleum Succini rectificatum* des englischen Handels, wie dessen niedriger Preis a priori voraussetzen lässt, nicht aus Bernstein bereitet, auch nicht aus dem oft als Bernstein verkauften afrikanischem Harze (Anime von Sansibar), sondern ein Product der destructiven Destillation des Fichtenharzes, somit ein sogen. Harzspiritus, Resin Spirit, amerikanischen Ursprunges. Nach den gewöhnlichen Angaben resultirt durch Raffiniren des rohen Harzspiritus durch Destillation nach vorgängigem Behandeln mit Schwefelsäure und Natronlauge die als Refined Resin Spirit im Handel befindliche wasserhelle Flüssigkeit von 0,876—0,883 spec. Gew., die sich nicht in Wasser und Alkohol, wohl aber in Aether, Terpentin und Petroleumspiritus löst und als Ersatzmittel für Terpentinöl und besonders zur Herstellung billiger Firnisse ausgedehnte Verwendung findet. Der gegenwärtig im Handel befindliche Resin Spirit hat aber ein niedrigeres spec. Gew., das sich dem des Oleum Succini rectificatum des englischen Handels sehr nähert, wie auch die übrigen Eigenschaften beide als zusammengehörig erscheinen lassen. Nach dem im Laboratorium von J. C. Umney durch Swinton ausgeführten Untersuchungen war das spec. Gew. des fraglichen Oleum Succini rectificatum 0,850, das des Resin Spirit 0,864. Von beiden gingen bei fractionirter Destillation gleiche Mengen (257) unter 160° über; unter 200° von ersterem 557, von letzterem 607, über 200° 207 resp. 157. Optisch sind beide inactiv oder schwach linksdrehend. Da Oleum Succini rectificatum sauer reagirt, ist vermuthlich die Behandlung mit Sodalauge unterblieben. Ob übrigens die Eigenschaften der Drogen constant sind, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Ueber Lariciresinol. Das aus dem Ueberwallungsharze der Lärche isolirte Lariciresinol besitzt nach Bamberger und Landsiede[2]) die Zusammensetzung: $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_4$. Von den vorhandenen vier Hydroxylgruppen haben zwei phenolischen

1) Pharm. Journ. Transact. 1899, Febr. 1. S. 98.
2) Chem.-Ztg. 1899, S. 722 u. 723.

und zwei alkoholischen Charakter. Beim Kochen mit Acetylchlorid wurde ein Tetraacetylderivat $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$, das bei 160° C. schmilzt, und durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lariciresinolkalium das Triacetylproduct $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2$ $(OCH_3CO)_3OH$ erhalten, welches bei 92° schmilzt. Ausserdem wurden noch der Dimethyläther und der Diäthyläther dargestellt. Beim anhaltenden Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht das bei 190° schmelzende Lariciresinol in eine isomere Verbindung mit dem Schmelzpunkte 95° über, und beim Erhitzen der letzteren mit Acetylchlorid wird das bei 160° schmelzende Tetraacetylproduct erhalten, während die Dimethyläther der beiden Verbindungen verschieden sind. Die Diäthyläther scheinen identisch zu sein. Kochendes Benzol verwandelt die isomere Substanz in ein bei 152° schmelzendes Product, das aber wieder in das niedriger schmelzende übergeführt werden kann.

Algae.

H. Kraemer[1]) giebt im Anschlusse an eine Darstellung der Morphologie von *Chondrus crispus* und insbesondere der Befruchtungsverhältnisse dieser Pflanze, wobei er sich an die Untersuchungen von Schmitz über die Befruchtung der Florideen (Sitzungsber. der Berl. Academie 1883) anlehnt, Notizen über Carrageen der amerikanischen Küste. Es ist bekannt, dass an der Küste von Massachusetts erhebliche Mengen der genannten Meeresalge gesammelt werden, und zwar zwischen Plymouth und Cohasset, in kleinen Städten, unter denen namentlich Scitnate, wo jährlich etwa 10000 Pfd. gesammelt werden, hervorgehoben zu werden verdient. Nach der Untersuchung Kraemer's besteht die dort gesammelte Droge ausschliesslich aus Chondrus crispus Stack. und enthält keine Beimischung von Gigartina mamillosa Ag., die erst weiter nördlich (Kraemer erhielt diese Species aus Nahant in Massachusets) vorkommt. Die Einsammlung geschieht von Ende Mai bis September, vorwaltend aber im Juni und Juli in der Weise, dass man sie von Booten aus von den 15—20 Fuss unter dem Meeresspiegel belegenen Felsen mit langstieligen Rechen entfernt. Die Algen werden dann längere Zeit der Sonne unter häufigem Umwenden ausgesetzt, wodurch sie zuerst braungelblich, dann hellgelb und bei günstiger Witterung weiss werden. Schliesslich packt man das Moos in Barrels, die etwa 100 Pfd. halten.

Carrageen. Zur Prüfung auf Sulfite bezw. SO_2 empfiehlt sich nach Gehe u. Co. folgendes Verfahren: Wird Carrageen mit 5 Th. Wasser übergossen und eine Viertelstunde lang macerirt, so darf die davon abfiltrirte Flüssigkeit blaues Lakmuspapier nicht röthen. 10 cc müssen durch einen Tropfen der volumetrischen Jodlösung gelb gefärbt werden[2]).

1) Americ. Journ. of Pharm. 1899, Octob. S. 481.
2) Gehe u. Co. Frühjahrsbericht 1899.

Das Korallenmoos, welches früher als „Muscus corallinus“ oder „Alga corallina“ oder „Wurmmoos“ officinell war, besteht nach Gerardin[1]) aus einem Gemisch verschiedener Algen, welche meist von den Mittelmeerküsten, besonders aus der Umgebung von Ajaccio kommen. Der Hauptbestandtheil ist Fucus helminthochorton, daneben sind Jania corniculata, Caulerpa prolifera und Bryopsis balbisiana vorhanden. Das an den orientalischen Küsten gesammelte Product ist nicht dasselbe; in diesem Producte wurden von Debeaux als Bestandtheile ermittelt: Corallina officinalis, Grateloupia filicina, Gelidium corneum, Aerocarpus crinalis, Jania rubens, Jania corniculata. Augenblicklich kommt der grösste Theil des Korallenmooses des Handels von den Küsten der Provence und besteht aus Helminthochorton-, Corallina-, Gelidium- und Ceramium-Arten. Die Verschiedenheit der Abstammung scheint auf die wurmtreibenden Eigenschaften der Droge keinen Einfluss zu haben, dieselben sind jedenfalls einem in den Algen enthaltenen ätherischen Oele zuzuschreiben. Die Handelswaare enthält stets mehr oder minder grosse Mengen von Muscheln, und der Verf. hat sich die Mühe genommen, dieselben zu bestimmen. Er zählt deren fünfzehn Arten auf, daneben fand er noch die Trümmer von anderen Thieren.

Von Interesse ist die von Gautier[2]) nachgewiesene Thatsache, dass *Jod* nicht nur in den Seealgen, sondern auch *in den Süsswasseralgen* ein constanter und wesentlicher Bestandtheil des Protoplasma sei. Auf 1 Million Trockensubstanz berechnet, fand Gautier in Ulothrix dissecta 24, in Cladophora fracta 9,24, in Nostoc fragilis 4,23, in Protococcus pluvialis 20,6, in Batrachospermum 11,9 und in Beggiatoa sogar 360 Th. Jod. Wie die Algen fanden sich auch die *Flechten jodhaltig,* doch war der Gehalt in Parmelia parietina zu gering, um ihn zu bestimmen, wogegen Species der Gattung Peltigera in 1 Million 2,98 Th. Jod enthielten. Bacterien scheinen Jod nicht zu enthalten; nur Tetanusbacillen gaben eine zweifelhafte Spur. Höhere Pilze enthalten ebenfalls Jod, obschon nur in relativ geringen Mengen; auf 1 Million Trockensubstanz berechnet, lieferten die gebräuchlichsten essbaren Pilze (Psalliota campestris, Cantharellus cibarius und Boletus edulis) nur 2,7 Th. Jod. Vergleicht man die Menge des Jods in den Süsswasseralgen mit denen der Meeresalgen, so ist allerdings ein gewaltiger Unterschied vorhanden, da die Analyse der letzteren 600, der ersteren aber höchstens 24 Th. Jod auf 1 Million Trockensubstanz ergiebt. Nur die chlorophyllfreien Algen der Schwefelquellen machen einen Uebergang mit 360 Th., die in Beggiatoa constatirt wurden. Sehr reich an Jod sind namentlich microskopische Meeresalgen. In Pilzen wechselt die Jodmenge nach dem Medium, in welchem sie wachsen, so dass hier das Jod nicht als wesentlicher Bestandtheil ihres Protoplasma anzusehen ist.

1) L' Union pharm. XXXIX, 1898, No. 12.
2) Compt. rend. 129, S. 189.

Carles[1]) hat die *Algen des Quellbassins von Néris-les-Bains* chemisch untersucht und in der Asche Jod, Fluor und Kieselsäure gefunden. Interessant ist, dass der Jodgedalt weit höher als der des Wassers, in dem sie vegetiren, ist. Die Algen dienen vielfach zu Cataplasmen und Frictionen.

Amaryllidaceae.

Ueber das Tuberon, das riechende Princip der Tuberoseblüthen; von Albert Verley[2]). Das zur nachstehenden Untersuchung benutzte Ausgangsmaterial, gewonnen aus den Tuberoseblüthen auf dem Wege der „Enfleurage", war ein zähflüssiges, dunkelgelbes Oel; 67 g desselben, der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen, lieferten 32 g einer zwischen 80 und 180° unter 15 mm Druck siedenden Fraction, aus der durch sorgfältige Rectification im Vacuum schliesslich 7 g eines unter 15 mm Druck bei 167° siedenden Oeles gewonnen werden konnten. Dieses Oel, vom Verf. „Tuberon" genannt, besitzt in hohem Maasse den Geruch der Tuberoseblüthen, der in reinem Zustand ein wenig an Cumarin erinnert. Sein spec. Gew. betrug bei 8° 0,9707, sein Brechungsvermögen bei 14° $n[D] = 1,516$. Die Elementaranalyse führte zu der empirischen Formel $C_{13}H_{20}O$. Der Körper ist ungesättigter Natur, denn er entfärbt eine Chloroform-Bromlösung und eine wässerige Permanganatlösung. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin erfolgt Wasserabspaltung, was auf die Gegenwart einer CO-Gruppe im Molekül hindeutet. Essigsäureanhydrid ist ohne Einwirkung. Bei der Oxydation mit Chromsäure entwickelte sich Formaldehyd, zugleich entstand eine geringe Menge einer nicht näher charakterisirbaren Fettsäure. Aus einem quantitativen Bromadditionsversuch und aus der Berechnung der Molekularrefraction ging hervor, dass das Tuberon nur eine einzige doppelte Bindung enthält. Nachstehende Constitutionsformel des Tuberons:

```
        CH2     CO
  CH2 /\ CH /\ CH2
   |      |      |
  CH2 \/ CH \/ CH—CH2—CH = CH2
        CH2    CH2
```

wird vom Verf. auf Grund der aus der Untersuchung sich ergebenden Thatsachen unter allem Vorbehalt aufgestellt, da das geringe ihm zur Verfügung stehende Material eine Sicherstellung der Formel nicht zuliess.

Amygdalaceae.

Ein anscheinlich von *Amygdalus spartioïdes* Rois stammendes

1) Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux 1893, S. 262.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris. (3). 21. 306—309.

Gummi löste sich nach C. Hoffmeister's Versuchen[1]) bis zu 60 % in Wasser (Arabin), während der unlösliche, gequollene Theil aus Cerasin, wie das Gummi der Mandel-, Kirsch-, Pflaumen- und Aprikosenbäume überhaupt, zu bestehen schien.

Die Fleckenkrankheit der Kirschbäume. Dieselbe schädigt schon seit Jahrzehnten Steinobst-, insbesondere Kirschbäume der deutschen Schweiz und wird durch *Clasterosporium amygdalearum* Sacc. verursacht. Müller-Thurgau[2]) beschäftigt sich seit Jahren mit dem Studium genannter Krankheit und veröffentlichte seine Beobachtung über die Krankheitserscheinungen, die Folgen der Krankheit und die Entwicklungsgeschichte des Krankheitserregers. Der erwähnte Pilz zeigt z. B. im Gegensatze zu Peronospora ein beschränktes Wachsthum. Die vom Pilze befallenen Früchte sind ebenfalls gefleckt. Bei kurz nach der Blüthe angesteckten Früchten trocknet das vom Pilze durchwucherte Fruchtfleisch bis auf den Stein ein, bei späterem Auftreten wird das Fleisch an der kranken Stelle schwärzlich und ungeniessbar. Ein eigenthümlicher, häufig eintretender Heilprocess ist interessant und besteht darin, dass das Blatt die durch den Pilz getödteten Blattstücke ausstösst, wodurch glattrandige, runde Löcher entstehen. Die Ansteckung soll sehr wahrscheinlich im Frühjahre von auf dem Boden liegenden Blättern, Früchten etc. ausgehen. Müller vermuthet, dass der Pilz den Winter auf abgefallenen Früchten, Blättern und Blatttheilen zubringt und dort Ascosporen erzeugt. In der Ansteckung macht sich unter den verschiedenen Kirschbaumsorten eine ungleiche Empfänglichkeit bemerkbar, ebenso verhält sich dieselbe Sorte an verschiedenen Standorten dem Pilze gegenüber verschieden.

Auch H. Boltshauser[3]) hat in einer Arbeit seine Beobachtungen über die Fleckenkrankheit der Kirschbäume mitgetheilt, welche mit denen von Müller-Thurgau übereinstimmen. Ausserdem stellt er die wichtigsten Krankheiten des Kirschbaumes (Dürrfleckenkrankheit, Gnomonia-Krankheit, Kräuselkrankheit, Gummifluss, Hexenbesen und Monilia-Krankheit) zusammen und giebt am Schlusse der Arbeit einen „Schlüssel zum Bestimmen der wichtigsten Krankheiten des Kirschbaumes“.

Anacardiaceae.

Den sicilianischen Sumach und seine Verfälschung besprach Fr. Andreasch[4]). Während hiernach die äusseren Eigenschaften des getrockneten Sumachs mehr oder weniger von der Durchführung der Trockenoperation abhängen, wird sein Gerbstoffgehalt und damit sein Werth für Gerberei, Schwarzfärberei und Pharmacie hauptsächlich bedingt: 1. durch die Ortslage der Culturen,

1) Deutsch. Bot. Ges.-Ber. 1898.
2) Centralbl. f. Bacteriolog. etc. II, 1899, 464.
3) Durch Chem. Ztg. 1898, No. 83. 4) ebenda 465.



2. die Witterungsverhältnisse, 3. die Beschaffenheit des Bodens, 4. die Operationen bei der Ernte, Trocknung, Vermahlung und Aufbewahrung. Die Blätter der ein- und zweijährigen Pflanze haben wenig Gerbstoff, die Ernte beginnt mit dem dritten Jahre. Das Trocknen der abgeschnittenen Zweige auf blosser Erde bringt es mit sich, dass das Material oft viel Sand und Erde enthält. Neben dem ursprünglichen, von Arabern eingeführten Sumach (Rhus coriaria) unterscheidet man eine minderwerthige Varietät, „Somacco frimenedda“. Die getrockneten Blätter werden von den Zweigen getrennt und zuweilen schon in dieser grob zerkleinerten Form exportirt, gewöhnlich aber grob gemahlen, von den Blattstielen befreit, zu gleichmässigem, staubförmigem Mehl vermahlen und von Sand und Erde, die ohne absichtliche Beimengungen oft 5 % ausmachen, gereinigt. Bei mangelhafter Aufbewahrung des staubförmigen Pulvers entstehen oft durch Gährung grosse Gerbstoffverluste. Verfälschungen bilden: minderwerthiger Sumach, Sand, Erde, Blätter anderer Pflanzen, wie Carobb, Weinlaub, Cistus salvifolius, Ficus carica, Ailanthus glandulosa und besonders Pistacia lentiscus und Tamarix africana. Im allgemeinen enthält guter sicilianischer Sumach nicht unter 22 %, im Mittel 23—24 % Gerbstoff und 16—20 % Nichtgerbstoff. Pistacia enthält bis 17 %, Tamarix und Ailanthus bis ca. 10 % Gerbstoff und etwa 22—22,5 bezw. 25—26,5 bezw. 17,5 % Nichtgerbstoff. Zum quantitativen Nachweis von Pistacia dient Formaldehyd, welcher in neutraler Lösung in geringer Menge zugesetzt einen leicht ockergelben Niederschlag giebt. Zur Erkennung von Tamarix dient Cyankalium, welches beim Umrühren einen schmutziggelben, flockigen, sich rasch absetzenden Niederschlag giebt. Sumach zeigt diese Reaction nicht. Die Lösungen müssen klar sein und dürfen nicht mehr als 0,75 % Gerbstoff in 100 cc enthalten. Bei der mikroskopischen Untersuchung sind die Erkennungszeichen für Sumach: Die zahlreichen, einfachen und zusammengesetzten Oberhauthaare, die Streifung der Cuticula der oberen Epidermis, die Anlage der Spaltöffnungen, die einfache Palissadenreihe im Mesophyll, die Krystalle in allen Organen, die harzführenden Luftgänge und Spalten. Pistacia lentiscus-Blätter besitzen eine doppelte Palissadenreihe, ferner ist hier die Anlage der Spaltöffnungen charakteristisch, ausserdem kommen die chlorophyllführenden Stengeltheile (selten vorhanden), die Tracheïden des Stranggewebes und der Hauptnerv in Betracht. Für Tamarix africana kommen in Betracht die Papillen der Oberhaut, namentlich im Querschnitt, die Anordnung der Spaltöffnungen, die porösen Gefässe im Stengel, die Idioblasten der Blattnerven, Stengel-Querschnittsfragmente mit anhaftenden Blattscheiden und endlich das vollständige Blatt.

Ueber den gelben *Farbstoff von Rhus Cotinus und Rhus rhodanthema* berichtete A. Perkin[1]). Venetianischer Sumach, die Blätter von R. Cotinus, enthält Myricetin und nicht Quercetin,

1) Chem.-Ztg. 1898. 22. 1014.

wie Löwe angegeben hatte. Die Blätter von R. rhodanthema enthalten Quercetin und Gallusgerbsäure. Die Stengel beider Pflanzen enthalten Fisetin, und die Blätter enthalten so die höher oxydirten Farbstoffe, da Quercetin und Myricetin als Hydroxy- bezw. Dihydroxyfisetin betrachtet werden. Der venetianische Sumach enthält 16,7, R. rhodanthema 9,5 % Tannin.

Ostindischer Mastix erscheint seit einigen Jahren im Londoner Handel. Nach Flückiger und Hanbury[1]) kommt dieses Product von Pistacia Khinjuk und P. cabulica, Bäume, welche allerorts in Sind, Beluchistan und Kabul verbreitet sind. Die Sachverständigen des „Brit. and Colon. Drugg." verglichen die jetzt in den Drogen-Auctionen von Mincing Lane angebotene Waare mit einem Muster von authentischem indischen Mastix, welches sich im Museum der Pharmaceutical Society befindet und fanden das letztere von dunkler Farbe und staubfreier als die Handelswaare, die ungefähr den zehnten Theil des Werthes des Scio-Mastix besitzt und zur Lack- und Firnissbereitung dient.

Der aus Incisionen gewisser Bäume aus der Familie der Anacardiaceen gewonnene Saft, aus dem der *japanische Lack* gebildet wird, enthält nach G. Bertrand, wie F. Jean[2]) mittheilt ein oxydirend wirkendes Ferment, die *Laccase*, welches die Ursache des Erstarrens des Lackes ist. Beim Behandeln des Saftes des Lackbaumes, Rhus succedanea, mit überschüssigem Alkohol wird die in letzterem unlösliche Laccase von einem in Alkohol löslichen Stoffe, dem Laccol getrennt. Durch die vereinte Wirkung der Laccase und des Sauerstoffes auf das Laccol erfolgt die Lackbildung.

Ueber *Quebracho* hat Lewton[3]) Mittheilungen gemacht, die sich vorzugsweise auf das gefärbte Holz (Quebracho colorado) der Anacardiaceen Schinopsis Lorentsii Griseb. und Sch. Balansae Engl. beziehen. Von diesen gehört die erstere dem westlichen Theile von Argentinien und einem Theile von Chile an, die letztgenannte wächst im östlichen und südlichen Argentinien und in Paraguay. Der Tanningehalt des farbigen Quebrachoholzes wird auf 25—28 % angegeben. Von dem Quebrachoextracte des Handels enthält das weiche etwa 45, das feste, dem Kino im Aeusseren ähnliche, sog. Krystall, 60—95 % Tannin.

Apocynaceae.

Die British Pharmacopoeia hat als *Strophanthussamen* die Samen von *Strophanthus Kombé* obligatorisch gemacht. Was aber in den englischen Handel gelangt, kommt theilweise aus Westafrika, wo die genannte Species sich gar nicht findet; aber auch was von Ostafrika kommt, ist sehr häufig ein Gemisch von Samen verschiedener Strophantusarten oder stammt, wenn rein, nicht von

1) British and Colon. Drugg. XXXIV, 1898, No. 21.
2) Rev. Chim. Ind, 73, durch Chem.-Ztg. Rep. 1899. 95.
3) Americ. Journ. of Pharm. 1899 Jan. S. 32.



Strophanthus Kombé. Selbst die von Fraser in Edinburgh zu seinen Versuchen übermittelten Samen waren ein Gemenge und gaben mit Schwefelsäure theils rothe, theils grüne Färbung. Nach Untersuchungen von Holmes[1]) ist die beste Waare, die man in London erhält, ein Gemenge von mindestens zwei, wahrscheinlich aber von drei Species, wobei Samen aus verschiedenen Districten mit einander gemischt sind. Die Pflanzen, von welchen diese abstammen, hat Holmes nach authentischen Exemplaren aus Afrika als *S. Emini, S. Kombé und S. Courmonti* bestimmt. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, hat Holmes die African Lakes Corporation vermocht, die von der British Pharmacopoeia vorgeschriebenen Kombesamen gesondert in den Handel zu bringen, und nach den gemachten Mittheilungen werden diese unter der Marke „Mandala Brand" in den Handel gelangen. Ob und wie lange es gelingt, auf diese Weise wirkliche Kombésamen den Apotheken zu verschaffen, das wird die Zukunft lehren; jedenfalls ist der gute Wille anzuerkennen.

Nach Caesar u. Loretz[2]) empfiehlt es sich, das *Entölen des Strophanthussamens* nicht durch mechanisches Auspressen, welches nur eine sehr mangelhafte, im Kleinen überhaupt nicht durchführbare Entölung ermöglicht, sondern vermittelst Petroläther zu bewirken, welcher nach den gesammelten Erfahrungen dem Samen kein Strophanthin entzieht. Der Gewichtsverlust eines vollkommen mit Petroläther entfetteten Strophanthussamens beziffert sich auf ungefähr 20 %. Das Pulver ist in diesem Zustande sehr haltbar, und man erzielt damit eine völlig klare, auch mit Wasser klar mischbare Tinctur.

Araceae.

Folia Dracontii (*Symplocarpus foetidus*) wurden wie Caesar u. Loretz berichteten, wiederholt als Antispasmoticum und speciell als Antiasthmaticum gefragt[3]).

Araliaceae.

Das ätherische Oel von Aralia nudicaulis besteht nach Will. C. Alpers[4]) hauptsächlich aus einem Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$ und einem Alkohol $C_{15}H_{25}OH$, auch ist eine geringe Menge Azulen vorhanden. Das Sesquiterpen hat ein spec. Gew. von 0,9086 bei 20°, einen Siedepunkt von 270° und ein Drehungsvermögen von —7 bis 8. Es giebt ölige Verbindungen mit Salzsäure und Brom und Derivate mit salpetriger Säure. Mit HCl gesättigte Essigsäure giebt es eine Verbindung von permanent blauer Farbe; mit Essigsäure und Schwefelsäure färbt es sich weinroth, mit Chloroform und Schwefelsäure purpurroth. Es scheint somit eine

1) Pharm. Journ., Juli 8, S. 34.
2) Geschäftsbericht von C. u. L. Sept. 1899.
3) Handelsber. Sept. 1899. 4) Americ. Journ. of Pharm. 1899 Aug. S. 373.

eigenartige Verbindung darzustellen, die als Araliën bezeichnet wird. Die Ausbeute von ätherischem Oel schwankt zwischen 0,04 und 0,12 %. Das fette Oel der Pflanze besteht zum grössten Theile aus Trioleïn.

Die Glykoside des Epheus. Der Epheu enthält nach Houdas[1]) mehrere Glykoside. Das *Hederin* krystallisirt aus 90 %igem Alkohol in langen feinen Nadeln, welche um einen gemeinsamen Mittelpunkt gruppirt sind. Erhitzt man die Krystalle 24 Stunden auf 130° C., so verlieren sie 20 % an Gewicht; bei 248° C. schmelzen sie ohne Gasentwicklung zu einer nach Amber riechenden Flüssigkeit. Das Hederin hat einen süsslichen, kaum wahrnehmbaren Geruch. Es ist unlöslich in Wasser, Petroläther, Chloroform, in Spuren löslich in Aether und Benzol, am besten löst es sich in Alkohol und Aceton, oder in warmen Alkalien und Alkalicarbonaten. Die Polarisationsebene des Lichtes wird vom Hederin nach rechts gedreht; $\alpha_D^{92} = 16,27°$. Seine Formel ist: $C_{64}H_{104}O_{19}$. Das *Hederidin* bildet glänzende rhombische Prismen, welche unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform sind. Es schmilzt bei 324° C. zu einer farblosen Flüssigkeit; bei höherer Temperatur sublimirt es ohne Zersetzung. Die empirische Formel ist: $C_{26}H_{40}O_4$. Bei der Behandlung des Hederins mit 4 %iger Schwefelsäure entstehen Zuckerarten: Die *Hederose,* die feine glänzende Nadeln, welche wiederum einen gemeinsamen Mittelpunkt haben, bildet und sich in Wasser und siedendem Alkohol löst; Schmelzpunkt 155° C. Die Hederose ($C_6H_{12}O_6$) ist rechtsdrehend und zeigt Birotation $\alpha_D^{22} = +122,66°$. Nach der Hederose fällt die *Rhamnose* in länglichen, voluminösen Prismen aus; Schmelzpunkt 93° C., $\alpha D = +9,40°$.

Das von Houdas beschriebene *Hederin,* wirkt nach Untersuchungen von Joanins[2]) abführend und ist die Ursache gewisser Vergiftungserscheinungen durch Epheu, welche durch Erbrechen und purgirende Wirkung, Trunkenheit, Erregung und convulsivische Zuckungen charakterisirt sind.

Abstammung und pharmakologische Bedeutung des Tang-Kui, einer unlängst von Merck unter dem Namen *Eumenol* in Form eines Extractes in den deutschen Arzneischatz eingeführten chinesischen Droge, erläuterte Th. Husemann[3]). Danach hat man unter der Droge die Wurzel von *Aralia cordata* Thunb., einer Araliacee, die man in Japan als Gemüse cultivirt, zu verstehen. Dieselbe soll thatsächlich als Amenorrhoicum mit Erfolg anzuwenden sein.

Artocarpaceae.

Ueber Brotfruchtbäume findet sich ein kleiner Aufsatz in

1) Chem.-Ztg. 1899, S. 547. 2) ebenda.
3) Pharm. Ztg. 1899, No. 64.



Scientif. Amer.[1]). Der Brotfruchtbaum (*Artocarpus incisa*) des südlichen Theils von Asien und der Südseeinseln erzeugt eine grünliche, rundliche Frucht von der Gestalt einer Melone, aussen rauh mit hexagonalen Knoten. Das Fruchtmus ist weisslich, von der Consistenz frischen Brodes. Vor dem Essen wird es geröstet, doch besitzt es nur geringen Geschmack. Die besten Varietäten enthalten keine Samen; der Baum wird durch Wurzelausläufer fortgepflanzt. Auf den Südseeinseln ist die Brotfrucht das Hauptnahrungsmittel der Eingeborenen. Die Zubereitung geschieht durch Backen in einem mit heissen Steinen geheizten Ofen. Die Frucht des „Bedo", einer anderen Art (Varietät?) enthält zwei grosse, musreiche Samen, die in einer halbflüssigen, nach Wein schmeckenden Masse schwimmen. Sie liefert den Eingeborenen von Java und der Philippinen Speise und Trank. Der „Jack", *Artocarpus integrifolia,* ist im indischen Archipel heimisch und wird in Süd-Indien wie allerorts im heissen Asien cultivirt. Die Frucht ist bei den Einheimischen ein beliebtes Nahrungsmittel, ebenso die gerösteten Samen. Eine Varietät der letztgenannten Art ist auch der berühmte „Kuhbaum" der Südamerikaner, der eine reichliche Menge von Milch giebt, die wie Kuhmilch schmeckt. Eine Art der Gattung *Phytocrene* endlich lässt bei Verwundungen einen reinen und gesunden Saft ausfliessen, der von den Eingeborenen getrunken wird.

Aurantiaceae.

Die Entwicklung des Bergamottöles in der Frucht suchte Eug. Charabot[2]) unlängst vor der Pariser Academie der Wissenschaften zu erklären. Er hat die Thatsache festgestellt, dass die Menge des gesammten Linalols in der Frucht abnimmt, während sich Linalylacetat vermehrt. Diese Thatsache zeigt, dass das Linalol vor dem Essigäther auftreten muss. Indem freie Essigsäure auf das Linalol einwirkt, esterificirt sie einen Theil dieses Alkohols und entzieht dem anderen Theil Wasser, wodurch Limonen und Dipenten entstehen. Dies wird weiter bekräftigt durch die Thatsache, dass das Terpengemisch während der Esterbildung zunimmt, ohne dass man die geringste Veränderung im relativen Mengenverhältnisse der beiden Terpene beobachtet. Im Allgemeinen ist die active Bildungsperiode des Linalols diejenige, welche der Entwicklung der Frucht entspricht, indem sich die von der Wasserentziehung dieses Terpenalkohols begleitete Esterificirung überhaupt während der Reifung vollzieht.

Ueber *die bitteren Orangen* des Londoner Marktes giebt H. H. Robbins[3]) an, dass vier Sorten existiren, von denen das feinste Aroma unstreitig die Jaffaorange besitzt, die jedoch nur in äusserst geringen Mengen nach England kommt. Von den

1) Durch Pharm. Era, Vol. XXI, 1899, No. 7. 2) Chem.-Ztg. 1899, No. 94.
3) Pharm. Journ. 1899, S. 495.

übrigen sind die Malagaorangen die frühesten, die schon Ende November nach England gelangen; ihnen folgen im Januar die von Sevilla und im Februar die von Messina. Von diesen hat die Messinaorange das feinste Aroma, so dass eine daraus dargestellte Tinctur noch bei 500facher Verdünnung mit Wasser Orangegeruch zeigt. Das specifische Gewicht der aus den verschiedenen Sorten (reif) bereiteten Tincturen differirt nur wenig (0,8808 bei den spanischen Orangen gegen 0,8811 der sicilianischen), ebenso die Extractmenge (2,20 % bei Sevillaorangen, 2,35 % bei Malaga- und Messinaorangen).

Berberidaceae.

Der Heilwerth von indischem Podophyllin und dessen Bestandtheilen wurde von Mackenzie und Dixon[1]) mit dem Heilwerth der amerikanischen Art verglichen, wobei sich die indische Droge *(Podophyllum Emodi)* als wirksamer herausstellte, als die amerikanische *(P. peltatum)*. Podophyllotoxin wirkte stark purgirend und in grösseren Dosen brechenerregend, seine Anwendung führte zu sichereren Erfolgen, als die des Podophyllins. Picropodophyllin erwies sich in Dosen von 0,01 bis 0,03 g wirksam. Podophylloquercitin wirkte langsam. Podophylloresin zeigte sich ebenso wirksam, wie Emodiresin, seine Wirksamkeit glich der des Podophyllotoxins. Vom Podophyllotoxin und Quercetin befreites indisches Podophylloresin wurde in Dosen von 0,06 g mit sehr gutem Erfolge gegeben. Nach allem kommt Verf. zu dem Schluss, dass indisches Podophyllin der amerikanischen Varietät mit Erfolg substituirt werden könne, doch müsse man die gewünschte Art auf dem Recept ausdrücklich bezeichnen, da die indische stärker wirke. Podophyllotoxin und Podophylloresin sind gute Abführmittel; Podophylloresin hat eine gallenabsondernde Wirkung.

Betulaceae.

Betulin, ein Farbstoff aus der Rinde von Betula alba, welcher bis zu etwa 20 % in derselben vorhanden sein soll, eignet sich nach Reichardt[2]) besonders zum Färben kosmetischer und pharmaceutischer Präparate. Man erhält den Farbstoff, indem man die Rinde mit Alkali kocht und zur erkalteten, filtrirten, dunkelroth gefärbten Abkochung Salzsäure zufügt. Es scheidet sich dabei ein Niederschlag aus, welcher gut ausgewaschen und vorsichtig getrocknet ein rothbraunes Pulver von schwach bitterem Geschmack darstellt.

Untersuchungen über das Kadeöl theilten Cathelineau und Hausser[3]) mit. Der Gang der Untersuchung war in kurzen Zügen folgender: Das Oel wurde zuerst durch Behandlung mit

---

1) Bull. of Pharm. XIII, 1899, No. 2. 2) Pharm. C.-H. 1899, No. 39.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21. 378/80.

5%iger Natronlauge in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden und darauf der in Natronlauge lösliche Theil des Oeles nacheinander mit Petroläther und Amylalkohol extrahirt. Die amylalkoholische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein Weichharz, das bei der Behandlung mit Wasser z. T. sich löste. Der in Wasser unlösliche Theil des Weichharzes, etwa 1/6—1/5 desselben, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein trockenes Harz, das in heissem Wasser schmilzt ohne sich zu lösen. Es ist löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Amylalkohol, unvollständig löslich in Aether und wird durch verdünnte Natronlauge nicht angegriffen. Das Harz reducirt in der Hitze ammoniakalische Silbernitratlösung, nicht aber Fehlingsche Lösung. Neutrales Bleiacetat fällt das Harz aus seiner alkoholischen Lösung aus. Durch schmelzendes Kali spaltet es sich in ein unlösliches Harz und einen löslichen Theil, welch letzterer beim Ansäuern der Lösung als halbflüssige Masse ausfällt; das Filtrat hiervon zeigt die Reactionen auf Resorcin und Pyrogallol. Die Lösung des wasserlöslichen Theils des Weichharzes besitzt eine schwach alkalische Reaction; sie enthält organische Natriumverbindungen, die durch Säuren gefällt werden. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag besitzt eine weiche, halbflüssige Consistenz, ist sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether und Petroläther; sein spec. Gew. ist bedeutend höher als das des Wassers. Die Substanz spaltet bei der Destillation im Vacuum Wasser ab; zugleich geht eine nach Creosot riechende Flüssigkeit über, die unter gewöhnlichem Druck bei 215—250° siedet. Verff. ziehen aus den Resultaten der vorliegenden Untersuchung den Schluss, dass der Theil des Kadeöles, der durch die oben erwähnte Extraction mittelst Amylalkohol erhalten wird, zum grössten Theil aus Phenoläthern harzartiger Körper besteht, die durch die Hitze gespalten werden können.

Bixaceae.

Die Blätter von Bixa Orellana untersuchte Curie[1]) auf ihre wirksamen Bestandtheile. Ein Infus der Blätter dient im Hospital zu Paramaribo seit längerer Zeit als Mittel gegen Erbrechen; bereits früher suchte man dort den Nachweis von Alkaloïden in den Blättern zu führen, doch ohne Erfolg; Verf. lenkte seine Aufmerksamkeit dagegen infolge des süssen Geschmacks des Infusums auf Glykoside. Die getrockneten Blätter wurden mit Wasser extrahirt, worauf das Infus mit Bleiacetat gereinigt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat des Schwefelbleis zur Extractdicke eingedampft wurde. Das Extract wurde darauf im Exsiccator zur Trockene verdampft, mit Talkum gemischt und zur Hälfte im Extractionsapparat mit absolutem Alkohol, zur anderen Hälfte mit Chloroform extrahirt. Die alkoholische Flüssig-

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1898 Nov.

keit wurde bis auf einen kleinen Rest eingedampft, woraut dieser mit Wasser verdünnt und theils mit Chloroform, theils mit Aether ausgeschüttelt wurde. In beiden Fällen blieb nach Verdampfen der Lösung ein bitterer, weisser Rückstand, der nach Auflösen in Wasser und Zusatz von Salzsäure eine Fehlingsche Lösung reducirendes Spaltungsproduct abschied. Der obige Chloroformauszug wurde filtrirt und verdampft, der Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst. Bei Zusatz von Wasser entsteht in der Lösung ein weisser, geschmackloser, Fehling nicht reducirender, auch durch Salzsäure nicht spaltbarer Niederschlag. Das Filtrat des durch Wasser im Chloroformauszuge entstandenen Niederschlages wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und lieferte dann beim Verdampfen einen weissen, bitter schmeckenden Rückstand, der seinen Reactionen zufolge wahrscheinlich mit dem obigen glykosidartigen Rückstande identisch ist.

Büttneriaceae.

Krankheiten der Cacaobäume. J. B. Carruthers[1]) untersuchte dieselben auf Ceylon und bezeichnet die eine, welche durch einen in der Rinde des Stammes lebenden Ascomyceten bewirkt wird, als „cancer". Von dem betreffenden Pilze wurden zwei Arten Conidien und die Ascusfructification beobachtet. Verf. empfiehlt zur Bekämpfung der Krankheit Ausschneiden und Verbrennen der inficirten Theile, und hält eine möglichst weitgehende Verminderung des Schattens für sehr erwünscht. Weniger häufig wurde der gleiche Pilz auch an der als Schattenbaum häufig verwandten Erythrina umbrosa beobachtet. Die andere Krankheit, als deren Ursache vom Verf. ein zu den Peronosporeen gehöriger Pilz erkannt wurde, hat ihren Sitz in den Früchten, welche dadurch gebräunt werden, während sich die Samen nach der Infection nicht weiter entwickeln. Zur Bekämpfung der Krankheit wird Abschneiden und Verbrennen aller inficirten Früchte empfohlen.

Burseraceae.

Myrrha. Die Begrenzung des Ascherückstandes auf höchstens 6 % seitens der Ph. Helv. III ist bei einer guten Myrrhe in ausgesuchten ganzen Stücken wohl berechtigt, da derselbe im Durchschnitt nach den Prüfungen von Caesar & Loretz[2]) sich auf 4½ bis 5 % beziffert. Anders liegt es aber bei den Pulversorten, die sich selbst nach längerer Austrocknung über Kalk oder in der Wärme und auch bei Winterkälte aus solchen elegirten ganzen Stücken ihrer fettigen Beschaffenheit wegen in einer feineren Form nicht herstellen lassen. Es werden dazu wohl aus-

1) Centralbl. f. Bacteriolog. etc. II, 1899, 467.
2) Caesar u. Loretz, Handelsber. 1899, Sept.

schliesslich die feineren Granen verwendet, die aber selbst nach schärfstem Absieben und bestmöglichster Reinigung einen Ascherückstand von 10 bis 12 % geben. Ein Pulvis subtilis von niedrigstem Aschegehalt, welches Caesar & Loretz daraus herstellen konnten, gab immer noch reichlich 8 % Asche.

Nachweis von Tannenharz im Olibanum. Lässt man Weihrauch in Körnern mit Wasser unter öfterem Umschütteln stehen, so wird nach ein bis zwei Tagen das im Wasser lösliche Gummi sich auflösen und die harzigen Bestandtheile als weisse zuckerige Masse zurücklassen. Ist Tannenharz beigemengt, so bleibt, wie der Südd. Apoth.-Zeitung geschrieben wird, dies in glänzend gelben Körnern zurück, die durch Abwaschen und Trocknen annähernd quantitativ bestimmt werden können.

More[1]) hat das als *westindisches Elemiharz* bekannte Oleoresin von *Dacryodes hexandra* Griseb. *(Amyris hexandra* Ham.) chemisch untersucht und aus ätherischem Oel, Harz und einer weissen krystallinischen Substanz $C_{15}H_{44}O$ bestehend gefunden. Letztere schmilzt bei 166—167°, ist nicht in Wasser und nur sehr wenig in Alkohol löslich, wird von Kali nicht verändert, wohl aber mit Essigsäureanhydrid in ein krystallisirendes Monoacetat (Schmp. 200°) verwandelt und liefert beim Behandeln mit Chromsäure in essigsaurer Lösung eine schwache Säure. Das ätherische Oel enthält linksdrehendes Pinen und linksdrehendes Sylvestren.

Cactaceae.

Die Alkaloïde aus Anhalonium Lewinii unterwarf E. Kauder[2]) einer neuen Untersuchung, wobei es ihm gelang, neben den von Heffter bereits gefundenen Basen: Mescalin, Anhalonidin und Lophophorin noch zwei weitere Basen zu isoliren, das Pellotin und Anhalonin.

Die Pharmacologie der Mescal-Pflanze wurde von Dixon[3]) studirt. Die vier in den „Mescal buttons" von Heffter aufgefundenen Alkaloïde stellte White nach der etwas modificirten Heffterschen Methode dar; er fand Mescalin und Anhalonidin je 1,16 %, Anhalonin 0,46 %, Lophophorin 0,13 %. Alle vier Alkaloïde waren in Wasser löslich und verhielten sich hinsichtlich ihrer physiologischen Eigenschaften sehr ähnlich. Der Haut applicirt übten sie keinen Reiz auf diese aus, daher erscheint die subcutane Injection als eine brauchbare Form der Anwendung der Alkaloïde. Eine 5%ige Lösung auf die Conjunctiva gestrichen, blieb ohne Einwirkung. Im Munde wirken die Alkaloïde speichelflusserregend. Nach grösseren Dosen tritt Uebelkeit und Erbrechen ein, kleine Dosen bewirken Verstopfung, grosse Diarrhöe. Die Herzthätigkeit

---

1) Proc. Chem. Soc. 15, S. 150; Pharm. Journ. 1899, Juli 1, S. 1.
2) Arch. d. Pharm. 1899, 3.
3) Brit. med. Journ.; durch Pharm. Journ. 1899. No. 1479.

ist nach kleinen Dosen langsamer, aber die Schläge werden kräftiger. Die Athmung wird durch mässige Dosen nicht beeinflusst, durch toxische Gaben wird rapide und oberflächliche Athmung hervorgerufen. Auf die Nerven wirken die Alkaloïde erst erregend, dann toxisch. Die Wirksamkeit ist übrigens wie beim indischen Hanf eine individuell verschiedene. Letale Dosen wirken paralytisch; der Tod tritt durch Athmungslähmung ein. Bemerkenswerth sind bei der Wirksamkeit der Alkaloïde: Eine Stimulation der intracordialen Ganglie, die Verlangsamung der Herzschläge, Erhöhung des arteriellen Blutdruckes, sowie Stimulation des Gehirns und der Nervencentren.

Caesalpiniaceae.

Ueber falsche Alexandriner Sennesblätter hielt Henry G. Greenish[1]) einen Vortrag vor der „Pharmaceutical Society“ in London. In der Litteratur werden als Verfälschungen der Alexandriner Sennesblätter, der Blätter von *Cassia acutifolia* Delile, angegeben: die Blätter von *Solenostemma Arghel* Hayne, *Tephrosia Apollinea* Link, *Coriaria myrtifolia* Linn., *Colutea arborescens* Linn.; auch *Globularia alypum* Linn. wird erwähnt. Gegenwärtig ist eine Verfälschung der Sennesblätter höchst selten zu constatiren. Die Arghelblätter, welche früher ein regelmässiger Bestandtheil der Alexandriner Sennesblätter waren, findet man zur Zeit kaum noch vor und die übrigen oben angeführten Blätter haben nur noch historisches Interesse. Zuweilen findet man nur einzelne Blätter von *Cassia obovata* Collad. den Alexandriner Sennesblättern beigemischt, öfters werden auch arabische Sennesblätter als Alexandriner auf den Londoner Markt gebracht. Vor kurzem wurde eine beträchtliche Menge Sennesblätter, welche über Suez eingeführt waren, als Alexandriner Waare in London angeboten. Sie waren nach Aussehen und Farbe den Alexandrinern ähnlich, liessen sich aber leicht von diesen unterscheiden durch die Form der Fiederblättchen, aus welchen sie sich zusammensetzen. Diese sind charakterisirt durch ihre verkehrt eiförmige, rund zugespitzte Form und die eigenthümliche Fiederung. Die Oberfläche der Blätter ist kahl, die Unterseite hingegen deutlich behaart. Sie sind meist 2 cm lang, 1 cm breit, gewöhnlich etwas schmäler. Sie besitzen den eigenthümlichen Geruch der Sennesblätter, schmecken aber mehr schleimig. Die von Greenish untersuchten Proben enthielten wenig Stiele, waren aber frei von Blüthen, Früchten und anderen Beimengungen. Nach ihrem allgemeinen Charakter stimmten diese Blätter mit denjenigen von *Cassia obovata* Collad. überein, einer Pflanze, welche in Ober-Aegypten sehr verbreitet ist, aber auch im Osten, in Arabien und im Westen, in Senegambien sowie im Süden, in der Kap-Colonie vielfach vorkommt. Vor dreissig und mehr Jahren waren diese Blätter regel-

1) Pharm. Journ. 1899.

mässig in den Alexandriner Sennesblättern enthalten; letztere bildeten zu jener Zeit ein Gemisch aus Blättern von *Cassia obovata, Cassia acutifolia* Delile und *Solenostemma Arghel.* Da diese Blätter von Cassia obovata in grossen Mengen auf dem Markte erscheinen, glaubt Greenish, dass dieselben vielfach benutzt werden zur fabrikmässigen Darstellung von Sennesblätterextract oder -Sirup an Stelle der echten Alexandriner, auch dürften sie in Pulverform, speciell zur Bereitung von Pulv. Liquiritiae composit., Anwendung finden. Wegen ihres sehr billigen Preises dürften sie reichlichen Absatz finden. Auf dem Querschnitt zeigen die echten Alexandriner sowie die von Greenish untersuchten Blätter keine besonders auffallenden Unterschiede. Man erkennt auf der Ober- und Unterseite der Blätter Palissadenzellen, das Schwammparenchym ist weniger ausgebildet. In einzelnen Zellen der Epidermis ist Schleim abgelagert, auf der unteren Blattseite finden sich zahlreiche einzellige, dickwandige, zuweilen gerade aufrecht stehende, aber oft gekrümmte Haare. Sie unterscheiden sich aber von den Alexandriner Blättern im besonderen durch ganz charakteristische kleine Wärzchen, die in den meisten Zellen der Epidermis der unteren Blattseite auftreten. Dieselben erscheinen als mehr oder weniger hervortretende, aber selten scharf begrenzte Ringe. Wenn auch das Erkennen dieser Wärzchen einige Uebung erfordert, so ist doch das Auftreten derselben charakteristisch genug, um den Nachweis der Blätter von Cassia obovata auch in Pulverform und in Pulvergemischen, z. B. in Pulv. Liquirit. composit., nachzuweisen. Greenish hat eine Reihe von Exemplaren der Cassia obovata untersucht und bei allen diese Wärzchen als charakteristisches Merkmal gefunden, wenn auch die Erhöhungen, die diese Wärzchen verursachen, nicht bei allen gleichmässig hervortraten. Derartige Wärzchen, welche aus Zellen der Epidermis entstanden sind, treten auch bei einigen anderen Blättern auf, z. B. bei den Koka-Blättern, bei der Gattung Cassia sind sie jedoch nur von einigen Species bekannt. Die Blätter der Cassia obovata sollen weniger wirksam sein als die echten Alexandriner Sennesblätter, doch scheint diese Annahme noch von den Untersuchungen von Henry aus dem Jahre 1828 herzurühren. Auch die Blätter von *Colutea arborescens* hat Greenish im Vergleich mit denjenigen von Cassia obovata und acutifolia untersucht. Dieselben unterscheiden sich von den Sennesblättern sehr wesentlich. Die Spaltöffnungen der Blattunterseite sind von drei oder fünf Zellen umgeben, während sie bei den Sennesblättern meist nur von zwei Zellen gebildet wird; die Haare sind länger und es fehlen in den Blättern die Sklerenchymfasern der Mittelrippe und die Calciumoxalat-Krystalle, wie sie bei den Sennesblättern auftreten. Die Cassia obovata wurde übrigens im 16. Jahrhundert in Italien, in der Nähe von Florenz, in grossen Mengen angebaut, doch galten ihre Blätter stets als minderwerthig. Die übrigen, oben angeführten Verfälschungen kommen, wie erwähnt, kaum noch vor, sie werden aber in der Litteratur von Buch zu Buch

als Verfälschungsmittel der Sennesblätter aufgeführt. Greenish spricht sich dahin aus, dass es practischer und vortheilhafter wäre, in den pharmacognostischen Lehrbüchern die Drogen in allen Einzelheiten so zu beschreiben, dass jede Verwechselung ausgeschlossen sei und auch die Pharmacognosie von diesem Standpunkte zu lehren, als die Bücher mit der Beschreibung von Verwechselungen und Verfälschungen zu füllen, die kaum jemand einmal zu Gesicht bekäme.

Untersuchung von Cortex Lokri; von W. P. U. van den Driessen Mareeuw[1]). Die Lokririnde stammt nach Angabe von J. F. Pool in Westindien von Hymenaea Courbaril, einer Caesalpiniacee, und wird von den Eingeborenen Westindiens als Mittel gegen Dysenterie sehr geschätzt. Die Aussenseite der Rinde ist lichtbraun, mit vielen Rindenmoosen besetzt, die Innenseite dunkelbraun und glatt. Die sehr harte Rinde ist nur 1 cm dick und hat einen faserigen Bruch. Auf dem Querschnitte zeigt die Rinde zunächst einige Reihen tangential gestreckter Korkzellen, dann folgt eine Lage dickwandiger, gelb gefärbter Zellen und an diese schliessen sich mehrere Reihen von Steinzellen, mit Parenchym abwechselnd, unterbrochen von Markstrahlen und Bastgewebe. Das parenchymatische Gewebe und die Markstrahlen enthalten runde Stärkekörner, das Bastgewebe ist mit einem Gürtel von Zellen umgeben, welche Calciumoxalatkrystalle enthalten. Der Geschmack der Rinde ist erst bitter, hintennach süss. Zur chemischen Untersuchung wurde die gepulverte Rinde mit Petroläther zur Entfernung des Fettes, dann mit vollkommen wasserfreiem Aether und darauf mit absolutem Alkohol percolirt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Verdampfen des Aethers weisse, sauer reagirende Krystallnadeln, welche in kaltem Wasser beinahe unlöslich waren, in warmem Wasser sich leicht lösten, ebenso in Alkohol, Eisessig, Essigäther und Aceton. Die mit diesen Krystallen angestellten Untersuchungen liessen dieselben als Catechin erkennen. Die Elementaranalyse ergab: I. 59,51 % C, 5,1 % H, 35,39 % O, II. 59,42 % C. 5,3 % H, 35,28 % O, was der Formal $C_9H_9O_4$ entsprechen würde. Der alkoholische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels ein dunkelrothes amorphes, zusammenziehend schmeckendes und sauer reagirendes Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aetheralkohol und Aceton löslich war. Dasselbe wurde als Catechugerbsäure bestimmt, welche nach der mikrochemischen Untersuchung den Inhalt der Parenchymzelle bildet. Die quantitative Untersuchung der Lokririnde ergab 0,634 % Fett, 2,744 % Catechin, 23,804 % Catechugerbsäure. Nach dem Verbrennen und Glühen hinterliess sie 7,59 % Asche, die 65,4 % Kalk und 34,6 % Kalium- und Natriumcarbonat enthielt.

Balsamum-Copaivae. Die Untersuchung des Copaivabalsams ist trotz der vielen mühsamen Arbeiten, von denen zuletzt K.

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. Chemie en Toxicol., August 1899.

Dieterich in den Helfenberger Annalen 1897. S. 46—55 eine lange Serie veröffentlicht, keineswegs geklärt und abgeschlossen. Insbesondere können Gehe & Co[1]) auf Grund ihrer Erfahrungen den von K. Dieterich für Para- und Maracaïbocopaivabalsam aufgestellten Grenzzahlen keinen ausschlaggebenden Werth zuerkennen. Zur Verfälschung des Maracaïbobalsams bedient man sich nicht, wie vielfach angenommen wird, des Ostindischen Balsams, sondern es sind in erster Reihe die dünnflüssigen Paracopaivabalsame, die in nicht unerheblichen Mengen jährlich dem Hamburger Markte zugeführt werden und wofür man Mangels sonstiger genügender Nachfrage auf diese Weise die beste Verwerthung findet. Diese dünnflüssigen Balsame haben im Durchschnitt ein spec. Gew. von 0,930, die Säurezahl 30, die Esterzahl 8. Gehe & Co. geben die Untersuchungsresultate einiger Mischungen dieser Balsame mit Colophon:

	Spec. Gew.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Balsam. Copaivae Para (echt)	0,931	30,32	8,11	38,43
mit 20% Colophon	0,956	55,11	7,44	58,55
„ 35% „	0,973	70,94	5,8	76,02
„ 40% „	0,982	77,73	2,27	80.00

Vergleicht man diese Zahlen mit den von K. Dieterich (Helfenberger Annalen 1897, S. 310) für die reinen Balsame vorgeschlagenen Grenzzahlen, und zwar:

	Spec. Gew.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
für Parabalsam	0,95—0,97	40—60	2-8	30—60,
„ Maracaïbobalsam	0,98—0,99	75-85	3—6	80—90,

so wird man sich sagen müssen, dass sie für die Beurtheilung des Balsams keine genügenden Anhaltspunkte geben. Die Mischung mit 20% Colophon würde man nach K. Dieterich als echten Para- und die mit 40% Colophon noch als echten Maracaïbobalsam ansprechen müssen. Gehe & Co. stehen jetzt auf dem Standpunkte, dass sie als echten Paracopaivabalsam nur noch jene dünnflüssigen Sorten von oben erwähnten Eigenschaften ansprechen und für Maracaïbobalsam, so lange es keine besseren Prüfungsmethoden giebt, sich der Bosetti'schen bedienen, das heisst, den Balsam mit 30% Colophon zusammenschmelzen und dann in 10%iger ammoniakalischer Lösung das Eintreten der Gelatinirung beobachten. Ihr Ausbleiben ist Gehe & Co. Beweis für die Echtheit des Balsams.

Balsamum Copaivae Surinamense. Dieser nach Pool[2]) von Copaifera Guianensis und anderen Copaiferaarten gewonnene Balsam stellt eine gelbliche, klare, nicht opalisirende dem Olivenöle gleich consistente Flüssigkeit dar. Der Balsam hat ein spec. Gew. von 0,942 bei 15° C. und ist mit Petroleumäther, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältniss mischbar. Mit absolutem Alkohol zu gleichen Theilen trübt er sich, löst sich aber in 4-5 Theilen. Verseifungszahl 34. 1 g Balsam bindet

1) Handelsbericht 1899, April.
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. etc. 1898, S. 321.

94 mg Jod. Der Balsam enthält 78 % farbloses ätherisches Oel von 0,91 spec. Gew. und 250—260° Siedepunkt. Der bei der Oeldestillation restirende Harzrückstand, mit verdünntem Spiritus ausgezogen, ergab verdunstet Krystalle von bei 130° C. schmelzender Copaivasäure. Von gewöhnlichem dickflüssigen Balsam des Handels weicht er durch die Löslichkeit in Petroläther ab. Wird die Schwefelkohlenstofflösung mit einer Mischung gleicher Theile Schwefel- und Salpetersäure geschüttelt, so wird letztere braunroth, erstere aber nicht violett gefärbt. — Mit 1/3 Volum Ammoniakflüssigkeit vermischt, giebt er eine klare Lösung. Brom in 20 Th. Chloroform giebt mit dem Balsam schön violette Färbung, Bleiacetat weder Trübung noch Fällung. Das ätherische Oel giebt mit obiger Bromchloroformmischung eine rein rothe, mit conc. Schwefelsäure eine braunrothe, mit Chloralhydrat in der Wärme eine grüne Färbung. Es verpufft nicht mit Jod, wohl aber mit Chromsäure beim Erhitzen. Dieser Balsam, in Surinam als Hoepal- oder Hoaper Oil (Fassbänder- oder Reifenöl, weil die Hölzer dieser Copaifera zu Zuckerfässern Verwendung fanden) bezeichnet, wird in seinem Vaterlande von den Einwohnern etc. mehr als Wundbalsam, als innerlich verwendet. Gewonnen wird er durch Anzapfen der Stämme, indem man ein Bohrloch schräg bis in den Splint der Stämme treibt und dasselbe nach Abfluss des Balsams wieder verschliesst. Nach 1—2 Jahren kann das Anzapfen wiederholt werden. Leider gelang es Pool nicht, einen blühenden Zweig zu erhalten, da die Stämme sehr hoch und stark und in Folge dessen schwer zu erklimmen sind.

Celastraceae.

Ueber Catha edulis berichtete Schaer auf der Naturforscherversammlung zu München. Die in Gemeinschaft mit A. Beitter ausgeführte Untersuchung einer grösseren Menge Kat-Blätter ergab als deren Hauptbestandtheile: 1. Ein physiologisch wirksames Alkaloïd Cathin, das rhombische Krystalle bildet. 2. Grosse Mengen Kautschuk. 3. Eine dem Gerbstoff der Theeblätter sehr nahe stehende Gerbsäure. 4. Mannit. 5. Kleine Mengen sauerstoffhaltigen ätherischen Oeles. 6. Ein in den Catha-Samen bis 50 % enthaltenes fettes Oel, aus Glycerinestern bestehend.

Compositae.

Ueber einen neuen krystallinischen Bestandtheil des Wermuths berichtete Adrian und A. Trillat[1]). Der nach der Abscheidung des Absinthins aus dem alkoholischen Extract der Artemisia Absinthium verbleibende, gelbliche Rückstand hinterliess nach der Behandlung mit Amylalkohol eine Substanz, die nach 2—3 Tagen in Form schöner, strohgelber, prismatischer Nadeln

1) Compt. rend. 127, S. 874/876.

krystallisirte. Sie unterscheidet sich vom Absinthin durch ihre Farbe, ihre Krystallform und das Fehlen des bitteren Geschmackes. Der Körper besitzt keinerlei physiologische Wirkung. Die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung lassen die Wahl zwischen den Formeln $C_{52}H_{51}O_{20}$ und $C_{53}H_{51}O_{20}$; F. P. 165°. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich, besonders in der Hitze in Amylalkohol, Chloroform, Aceton, und Benzin. Verdünnte Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung auf den Körper, concentrirte Säuren lösen ihn in der Kälte. Aus dieser Lösung fällt Wasser den ursprünglichen Körper als weisse Masse in Form büschelförmig angeordneter Krystalle aus. In der Hitze rufen concentrirte Säuren und Alkalien eine Zersetzung der Substanz hervor. In essigsaurer Lösung entsteht auf Zusatz von Brom eine unbeständige Halogenverbindung; Eisenchlorid ruft einen reichlichen, schwarzen, Jod-Jodkaliumlösung einen charakteristischen, prächtig indigoblauen Niederschlag hervor. Oxydationsversuche mit Kaliumbichromat oder Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung, desgleichen Reductionsversuche mit nascirendem Wasserstoff hatten kein Ergebniss. Fehlingsche Lösung wird auch in der Hitze nicht reducirt. Bei der trockenen Destillation über Kalk wurden Homologe des Phenols erhalten. Beim 5—6stündigen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstand, vermuthlich durch innere Condensation ein weisser, in Blättchen krystallisirender Körper von annähernd der gleichen Zusammensetzung mit dem gleichen Schmp. (162—163°), wie die des Ausgangsmaterials. Seine Krystallform und Farbenreactionen mit Eisenchlorid und Jod-Jodkalium unterscheiden ihn von letzterem. Die Verff. rechnen die in der Artemisia Absinthium neu aufgefundene Substanz auf Grund ihrer aufgezählten Eigenschaften zu den indifferenten Körpern. Bezüglich der chemischen Constitution ist festgestellt, dass das Molekül dieses Körpers wenigstens einen aromatischen Kern besitzt und dass es zu einer inneren Condensation leicht befähigt ist.

Flores Cinae. Da die bisher bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung des Santonins von Dragendorff, Flückiger und Ehlinger und von Thaeter auch nicht annähernd einwandfrei sind, hat J. Katz[1]) folgendes Verfahren ausgearbeitet: 10 g grob gepulverte Zittwerblüthen werden im Soxhlet'schen Apparate 2 Stunden lang mit Aether (Ph. G. III) extrahirt und der Aether abdestillirt. Es hinterbleiben ca 1,5 bis 2 g eines dunkelgrünen, harzigen Extractes. Dasselbe wird mit einer Lösung von 5 g krystallisirtem Barythydrat in 100 cc Wasser 1/4 bis 1/2 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Man lässt erkalten und sättigt die kalte Flüssigkeit ohne vorher zu filtriren mit Kohlensäure, bis eingetauchtes blaues Lakmuspapier geröthet wird. Darauf wird ohne Verzug vom Baryumcarbonatniederschlag abfiltrirt, am besten auf einem Saugfilter, und zweimal mit je ca. 20 cc Wasser nachgewaschen. Man erhält eine blass weingelb gefärbte Flüssigkeit, die man auf dem Wasserbade bis auf ungefähr 20 cc eindampft.

1) Archiv. d. Pharm. 1899. 245.

Darauf setzt man 10 cc verdünnte Salzsäure (12,5% HCl) zu, lässt noch zwei Minuten (nicht länger) auf dem Wasserbade stehen und giebt die saure Flüssigkeit nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter. Die in der Schaale zurückbleibenden Santoninkrystalle löst man in ca. 20 cc Chloroform, bringt diese Lösung ebenfalls in den Scheidetrichter und schüttelt gut durch. Nach dem Absetzen filtrirt man die Chloroformlösung durch ein mit Chloroform befeuchtetes Filter und wäscht Schaale, Scheidetrichter und Filter zweimal mit je 20 cc Chloroform nach. Das Chloroform wird abdestillirt und der Rückstand mit 50 cc Alkohol von 15% zehn Minuten lang am Rückflusskühler gekocht. Man filtrirt heiss in ein genau gewogenes Kölbchen und wäscht Kolben und Filter zweimal mit je 10 cc kochendem Alkohol von 15% aus. Man bedeckt nun das Kölbchen mit einem Uhrglase und stellt es 24 Stunden in der Kälte beiseite. Nach dieser Zeit wägt man das Kölbchen mit Inhalt, filtrirt durch ein gewogenes Filter von 9 cm Durchmesser (ohne Rücksicht darauf, dass das Filtrat von feinen Harztröpfchen milchig getrübt ist) und wäscht Kölbchen und Filter mit je 10 cc Alkohol von 15% (der bei der später anzubringenden Correctur nicht mit in Anrechnung kommt) einmal aus. Darauf trocknet man das Filter in dem Kölbchen und wägt. Zu dem so gefundenen krystallisirten und schwach gelblich gefärbten Santonin ist noch als Correctur das im Alkohol gelöst gebliebene Santonin zu addiren und zwar sind (unter genauer Innehaltung obiger Zeit- etc. Angaben für je 10 g Filtrat 0,006 g Santonin in Anrechnung zu bringen. Verf. giebt auch eine titrimetrische Bestimmungsmethode für Santonin an, welche indess etwas zu hohe Werthe liefert und bei welcher der Reactionsendpunkt nicht scharf zu erkennen ist. Zehn verschiedene Handelsmarken von Flores Cinae zeigten einen zwischen 1,211 und 3,159% schwankenden Santoningehalt.

Rasetti[1]) hat das in den *Blüthenköpfen von Cynara carduncnlus* enthaltene, nach Art von Lab wirkende Princip näher untersucht und mit dem Namen *Cynarase* belegt. Ein analog wirkendes lösliches Ferment enthalten übrigens, wie schon den Arabern bekannt war, die Blüthenköpfe des Saflors, Carthamus tinctorius. Ob nicht auch die botanisch beiden Pflanzen, insbesondere der sogenannte Cardone oder Spanischen Artischoke, nahestehende grosse Artischoke, Cynara Scolymus, analogen Effect hat, wäre der Untersuchung werth. Der Formaggio di fiori (Blumenkäse oder Viterbokäse) wird mit Hilfe eines Macerats der Cynara carduncnlus bereitet. Die Wirkung des Enzyms wird bei 65° aufgehoben, was dem Verhalten des Kälberlabes entspricht; am besten wirkt Cynarase bei 50°, Kälberlab bei 40°. Die wässerige Lösung der Cynarase ist klar, gelblich, neutral, bläut Guajakpapier nicht, schäumt stark beim Schütteln, wird beim Erhitzen nicht coagulirt, dagegen erfolgt Fällen durch Alkohol. Blei-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1899. May 1, S. 438.

essig erzeugt einen braunen Niederschlag. Auf Stärkekleister und Rohrzucker ist Cynarase ohne Einfluss. Die trockene Substanz büsst ihren Effect auch bei 20stündigem Erwärmen auf 100° nicht ein, wohl aber bei kurzem Erhitzen auf 130°. Sie enthält 7,17 % Stickstoff.

Ayapana, das Kraut von *Eupatorium triplinerve* Vall. (E. ayapana) giebt einen Aufguss von bitter-aromatischem Geschmack der in Brasilien, Java etc. als Tonicum und Stomachicum gebraucht wird. Als Ersatz für Kaffee oder Thee scheint man das Kraut auch in Europa einführen zu wollen[1]).

Eine neue chemische Analyse von *Grindelia robusta,* welche Glassford[2]) ausführte, scheint zu beweisen, dass dieses Asthmamittel eine sehr wechselnde Zusammensetzung besitzt. Während früher Clarke im wässrigen Extract Tannin und einen Saponinstoff gefunden haben wollte, fand Glassford nur eine Spur Tannin und kein Saponin, dagegen ergab sich das Vorhandensein nicht unbedeutender Harzmengen, und zwar wurde 9,8 % in Benzin lösliches scharfes Harz und 7 % in Benzin unlösliches Harz gefunden. Vielleicht klärt die Prüfung der Pflanze in verschiedenen Vegetationsperioden die Differenzen auf.

Eine neue organische Säure, die *Solanthsäure* hat W. Bräutigam[3]) aus dem Kraute von *Helianthus annuus* isolirt. Die Säure bildet gut krystallisirende Salze, sie schmilzt bei 144° C. und sublimirt ohne sich zu zersetzen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{10}O_{10}$. Man kann die Säure isoliren, indem man den ausgepressten Saft des Sonnenblumenkrautes ansäuert mit Aether ausschüttelt und den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung mit Wasser behandelt, worin sich die Säure löst, und diese wässrige Lösung eindampft. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in breiten, büschel- und rosettenförmigen weissen Krystallen ab. Der in Wasser unlösliche Antheil des Verdunstungsrückstandes besteht zum grössten Theile aus Kautschuk, von welchen Bräutigam im Helianthuskraut 0,2 % nachweisen konnte, während man bisher als kautschukhaltige Composite nur Sonchus kannte.

Falkenhainer[4]) hat die Blätter von *Liatris odoratissima,* der „Vanillepflanze" der südlichen Staaten der amerikanischen Union, chemisch untersucht und die Gegenwart des schon früher von Procter darin gefundenen Cumarins durch Elementaranalyse bestätigt. Die Blätter enthalten ausserdem Wachs, Fett, Schleim, Glykose und Harze, dagegen weder Tannin noch Stärkemehl. In den Südstaaten gelten die Blätter als Mottenmittel und dienen zum Aromatisiren von Schnupftabak.

Perezia adnata, eine mexicanische Composite, liefert in ihrer Wurzel eine „Pipitzahoac" genannte Droge, welche gleich der von den Arten: P. rigida, P. nana, P. dugesii, P. Wrightii und P.

---

1) Pharm. Ztg. 1898, 129. 2) Journ. of Pharm. 1899 Octob. S. 208.
3) Pharm. Ztg. 1899, 638. 4) Amer. Journ. Pharm. 1899, March. S. 133.

hebeclada als Purgativum Verwendung findet. Das wirksame Princip ist, wie Duyk[1]) mittheilt, die von Rio de la Loza aufgefundene Pipitzahoïnsäure, welche sich nach Mylius wie ein Chinon verhält, weshalb er ihr den Namen „Perezon" giebt. Nach Wild besitzt die Säure die Formel $C_{30}H_{20}O_6$. Sie krystallisirt in rosafarbenen, fast geruchlosen, scharfschmeckenden Nadeln, welche bei 70° schmelzen und bei 80° ohne sich zu zersetzen, sich verpflüchtigen. Sie ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser und Oelen, löslich in Alkohol, Aether und Petroläther. Das Pulver der Wurzel von Perezia adnata wird in Dosen von 4 g als Purgans bei Hämorrhoïdalleiden gegeben. Die Säure verordnet man in folgender Formel: Acid. pipitzahoïc. 1,0, F. pil. 10; 2—3 Pillen zu nehmen.

Verfälschung von Insectenpulver; von E. J. Huber[2]) wird berichtet, dass sich (in America) Insectenpulver im Handel befindet, welches mit gemahlenen Blüthen der gewöhnlichen Wucherblume verfälscht ist. Letztere hat nach Hubers Untersuchungen nicht die geringste Wirkung auf Insecten.

Die Werthbestimmung des Insectenpulvers behandelte eine inhaltreiche Arbeit von F. Dietze[3]). Wenn der Verf. auch, wie seine Vorgänger auf dem gleichen Arbeitsgebiete, nicht dazu gelangen konnte, eine bestimmte Methode zur sicheren Prüfung des Insectenpulvers vorzuschlagen, so bieten seine kritischen Beobachtungen in Verbindung mit dem beigebrachten reichen Zahlenmaterial doch werthvolle Anhaltspunkte für weitere Arbeiten auf diesem Gebiete. Sie zeigen ferner, dass die Bestimmung der Asche, des Extractgehaltes und der Feuchtigkeit innerhalb gewisser Grenzen schon brauchbare Unterlagen zur Schätzung der Droge bieten können, besonders dann, wenn ein bestimmter Verdacht vorliegt. Ein practischer Blick, ein ausgebildeter Geruch und die Erprobung der Wirkung des Präparates werden vorläufig allerdings noch in den meisten Fällen bei der Beurtheilung desselben den Ausschlag geben müssen.

Nach Dowzard[4]) lässt sich *die Werthbestimmung des Insectenpulvers* mit einiger Sicherheit auf den Gehalt an Aetherextract gründen, welcher nach dem Verf. zwischen 5 und 9% schwankt. Dadurch werden die sehr eingehenden Darlegungen von F. Dietze bestätigt.

Ein Alkaloïd in Taraxacum officinale wird von v. Zwaluwenburg und Gomberg[5]) vermuthet. Sie fanden einen stickstoffhaltigen Körper in der Taraxacumwurzel, welcher die gebräuchlichen Alkaloïdreactionen gab, ohne alkalisch zu reagiren. Salze konnten von dem in sehr geringen Mengen gefundenen Körper nicht dargestellt werden, und es ist noch eine offene

---

1) Bull. de la Soc. Royale de Pharm. Bruxelles 43, 1899, No. 1.
2) Bulletin of Pharmacy 1899. 3) Pharm. Ztg. 1899. No. 23.
4) Chem. and Drugg. 1899, 936.
5) Americ. Drugg. XXXV, No. 5, S. 152.

Frage, ob man es hier wirklich mit einem Alkaloïd zu thun hat.

Convolvulaceae.

Als eine für die Therapie vielleicht als *Ersatz für Scammonium oder Jalape* Bedeutung gewinnende Pflanze bezeichnet Nicolaus Giorgiades[1]) die in Vorderasien einheimische Windenart *Convolvulus althaeoïdes*. Die bei Beirut gesammelten frischen Wurzeln lieferten 6,9 % reines Jalapenharz, wovon 2,7 in Aether löslich ist.

Ueber eine merkwürdige und gefährliche Verfälschung von Scammonium[2]). Eine Probe von Scammonium wurde wegen seines verdächtigen Aussehens — es zeigte kleine eigenthümliche Höhlungen und war mit kleinen grauen und schwarzblauen Krystallflittern von metallischem Aussehen durchsetzt — einer eingehenden Prüfung unterzogen. Es ergab sich beim Ausziehen mit Aether ein Harzgehalt von 41,3 %, während gute Handelsqualität von Scammonium 75—80 % enthalten soll. Der Aschengehalt wurde zu 16,6 % bestimmt, gutes Scammonium zeigte 3 bis höchstens 8 % Asche. Der in Aether unlösliche Rückstand enthielt eine grosse Menge Stärke; ausserdem wurde eine bedeutende Menge Schwefelblei nachgewiesen.

Cruciferae.

Ueber die *in Indien cultivirten Brassicaarten* hat Prain in Calcutta Untersuchungen angestellt und im Agricultural Ledger veröffentlicht. Es werden danach folgende Species cultivirt: Brassica (Sinapis) rugosa Roxb., der sog. Pasai, und dessen Varietät B. r. cuneïfolia (Sinapis cuneifolia Roxb.), sog. Lahisag, bei welcher Kohlkopfbildung nicht eintritt; Brassica juncea Hook. (Sinapis juncea L.), als Asi Rai oder Italienischer Senf bezeichnet, bei uns als Sareptasenf bekannt; Brassica campestris L. der sog. Chitagongsenf, und dessen Abart Brassica campestris Sarsen und Brassica chinensis L., der chinesische Kohl oder China Gobi, eine in allen Gefängnissgärten gebaute Gemüseart, die in der Regenzeit vorzüglichen Ertrag liefert.

Weitere Untersuchungen über die wirksamen Bestandtheile des Goldlackes lieferte Moritz Reeb[3]). In seiner ersten Arbeit über die wirksamen Bestandtheile des „Goldlackes" hatte Verfasser über das Cheiranthin berichtet, ein Glykosid, das zur pharmakologischen Gruppe des Digitalins zu rechnen ist. Neben diesem befindet sich im Goldlack noch ein zweiter wirksamer Bestandtheil und zwar ein Alkaloïd, das kein Herzgift ist und für wel-

---

1) Journ. de Pharm. 1899, August 1, S. 517.
2) Petit Monit. de la Pharm. 1899, S. 3208.
3) Arch. f. exp. Path. u. Pharmakol. 1899, XXXXIII, S. 130. Vergl. d. Ber. 1898. 111.

ches der Verfasser den Namen Cheirinin vorschlägt. Das Cheirinin wird folgendermaassen erhalten. Nach dem Behandeln der feingepulverten Samen mit Petroleumäther wird auf die gewöhnliche Weise mit 60—65 %igem Alkohol extrahirt, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, die filtrirte, klare, wässerige Lösung mit neutralem Bleiacetat gefällt und mit verdünnter Schwefelsäure entbleit. Die klare, sorgfältig mit Ammoniak neutralisirte Lösung wird auf dem Wasserbade concentrirt und mit Aether in neutraler Lösung tüchtig ausgeschüttelt. Der mit wenig Wasser gewaschene Aether wird bei Zimmertemperatur langsam verdunstet. Der Rückstand wird auf dem Wasserbade in Wasser gelöst, durch Kohlefilter filtrirt, mit Bleiessig und Ammoniak gefällt und der Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure entbleit, der Säureüberschuss mit Ammoniak neutralisirt, filtrirt, auf dem Wasserbade eingeengt, mit Natriumcarbonat leicht alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird gewaschen und langsam verdunstet. Der Rückstand besteht aus den weissen Krystallen des Cheirinins. Diese werden mit kaltem Wasser und Petroläther gewaschen, in Essigäther gelöst und aus dieser Lösung das Alkaloïd durch fractionirte Fällung mit Petroläther abgeschieden. Durch schnelles Auswaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser werden die Krystalle noch gereinigt. Verf. erhielt so das Cheivinin in Form vollständig farbloser, kleiner Nadeln, die in kaltem Wasser und Petroläther unlöslich, in warmem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther löslich waren und bei 73—74° schmolzen. Die wässerige Lösung reagirte neutral, gab mit Phosphorwolframsäure, Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilberjodid und Quecksilberjodid voluminöse Niederschläge. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{18}H_{35}N_3O_{17}$. Beim Kochen mit Salzsäure wurde ein Kupferoxyd reducirendes Spaltungsproduct nicht erhalten. Wegen seiner hypnotischen und temperaturherabsetzenden Wirkung könnte es vielleicht praktische Anwendung finden. Ausser Cheiranthin und Cheirinin fand Verf. in den Samen des Goldlackes noch Cholin.

Zur quantitativen Bestimmung des Sinapins. Zur Darstellung des Sinapins aus Sinapis alba und Sinapis nigra benutzte G. Beck[1]) als Reagens das von Guareschi[2]) angewandte Kaliumplatinsulfocyanat [$2\,KSCNPt(CNS)_4 + 2\,H_2O$] und verglich zugleich die Darstellungsmethode des Rhodansinapins nach Guareschi mit der bisher gebräuchlichen. 100,0 Senfmehl wurden mit Alkohol (96 %) extrahirt, bis zum Kochen erhitzt, filtrirt, der Rückstand wiederholt mit heissem Alkohol gewaschen. Das Filtrat wurde vom Alkohol durch Destillation befreit, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, zur Entfernung des Fettes filtrirt und die erhaltene Flüssigkeit in zwei gleiche Theile getheilt. Zum einen Theil

1) Pharm. Ztschr. f. Russl. 1899. Heft 9.
2) Guareschi, Alkaloïde 1896.

setzte Autor eine Lösung von Kaliumplatinsulfocyanat im Ueberschuss hinzu, zur anderen Portion Rhodankalium und stellte beide Flüssigkeiten auf eine Woche bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das ausgeschiedene Rhodansinapin von der Flüssigkeit getrennt, mit Aether entfettet und gewogen. Vom ausgeschiedenen Platinsalze wurde die Flüssigkeit vorsichtig abgegossen, der Rückstand in heissem Alkohol gelöst, letzterer abgedampft, Rückstand mit Aether entfettet und gewogen. Beim ersten Versuch erhielt Autor 0,254 g oder 0,509 % Rhodansinapin; beim anderen Versuche nach Guareschi als Platinsalz = 0,585 g, was 0,738 % Rhodansinapin entspricht, nach der Formel $(C_{16}H_{23}NO_5HCNS)_2Pt(CNS)_4$. Bei einem zweiten Versuche erhielt Autor nach dem gewöhnlichen Verfahren 0,205 g Rhodansinapin oder 0,41 %, nach Guareschi's Methode jedoch 0,704 g oder 0,888 % Rhodansinapin. Ausserdem behandelte Autor Sinapis nigra und erhielt aus dem dicken Extracte der letzteren nach dem gewöhnlichen Verfahren kein Rhodansinapin, während Guareschi's Darstellungsmethode ihm 0,157 Platinsalz aus 50,0 Senfmehl gab, was 0,198 % Rhodansinapin entspricht. Ausser obigen angeführten Versuchen stellte Autor noch einen Versuch an zur Darstellung von Rhodansinapin und erhielt nach längerer Extraction mit heissem Alkohol 0,878 % Rhodansinapin, welche Zahl um 0,7 die von Schmidt (Pharm. Chemie B. II, 3) angegebene Quantität von Rhodansinapin übertrifft. Sinapis nigra ist nach Beck's Untersuchungen arm an Sinapin. Zum Schluss weist derselbe auf die Vorzüge der Guareschi'schen Methode zur Bestimmung des Sinapins hin und führt zum Vergleich zum früheren Verfahren folgende kleine Tabelle auf:

Rhodansinapin nach dem alten Verfahren.			Rhodansinapin nach Guareschi		
Sinapis alba	No. 1	= 0,509 %.	Sinapis alba	No. 1	= 0,738 %.
	„ 2	= 0,410 „		„ 2	= 0,888 „
	„ 3	= 0,878 „		„ 3	= — „
Sinapis nigra	„ 4	= — „	Sinapis nigra	„ 4	= 0,198 „

Cucurbitaceae.

Melonenwurzel als Ersatz für Ipecacuanha. Nach einer Mittheilung von Heberger[1]) ist in der Wurzel von Cucumis Melo und anderer Cucurbitaceen ein Bitterstoff enthalten, welcher brechenerregend und abführend wirkt. Der Bitterstoff wird Melonen-Emetin genannt. Langeweiz hat nachgewiesen, dass 0,05—0,07 g dieses Körpers Brechen hervorrufen. 0,5—0,7 g der gepulverten Wurzel wirken als unfehlbares Brechmittel.

1) Journ. de Médec. de Paris 1899.

Cupressineae.

Ueber das Vorkommen von Pilzen in Wachholderbeeren; von A. Nestler[1]). Im Fruchtfleisch schwarzer Wacholderbeeren des Handels fand der Verf. regelmässig Pilzhyphen auf, in grünen Beeren, die zu Zeiten massenhaft auf den Markt kommen, konnte er sie aber nicht nachweisen. Die Beeren des Wachholders reifen erst im zweiten Jahre; an weiblichen Exemplaren findet man im Herbst reife schwarze und unreife grüne Früchte neben einander. Es war nun die Frage, ob der Pilz schon am Strauche selbst die Beeren befällt oder erst später bei den mannigfachen Berührungen, denen die Früchte im Handel ausgesetzt sind, in das Gewebe gelangt. Der Verf. sammelte im Freien einige an den Zweigen sitzende, noch glatte, schwarze Beeren und konnte sich überzeugen, dass auch hier die Pilzhyphen in Menge vorhanden waren; frische grüne Beeren waren ohne Pilze. In den schwarzen Beeren war die Epidermis getödtet. Wenn grüne Beeren mit dem Fruchtfleisch schwarzer geimpft wurden, so begann nach kurzer Zeit eine Verfärbung, und bei einigen war schon nach 24 Stunden eine vollständige Schwärzung eingetreten. Der Pilz scheint also in den meisten Fällen an der Verfärbung der Beeren schuld zu sein. Dass er zur Schwärzung nothwendig ist, will der Verf. nicht behaupten, denn in einigen wenigen Fällen hat er schwarze Beeren ohne Hyphen gefunden.

Cupuliferae.

Ueber Cerin und Friedelin berichteten G. Istrati und Ostrogovich[2]). Die aus Kork durch Chloroform oder Alkohol extrahirbare, bräunliche Masse liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, an Chininsulfat erinnernde Krystalle vom Schmp. 248—250°, die sich in Chloroform leichter als in Alkohol lösen und die Zusammensetzung $C_{24}H_{34}O_2$ besitzen. Diese Substanz wurde von den Verfassern Friedelin genannt, erwies sich aber bei eingehender Untersuchung als identisch mit dem 1815 von Chevreul aus Kork durch Extraction mittelst Alkohol isolirten Körper, dem Cerin. Im Verlauf ihrer Arbeit ist es den Verfassern gelungen, die Substanz durch häufiges Umkrystallisiren aus Chloroform in einen leichter löslichen und einen schwerer löslichen Antheil zu trennen, von denen der erstere den Namen Friedelin, der letztere den Namen Cerin erhielt. Das Cerin besitzt die Zusammensetzung $C_{27}H_{44}O_2$ und scheidet sich aus Chloroform in weissen, seidenglänzenden Krystallen vom Schmp. 234—234,5° ab. Es ist in Chloroform und Benzol ziemlich leicht, in Alkohol und Essigäther wenig und in Aether sehr schwer löslich und zwar löst sich 1 g in 89 cc siedenden, in 302 cc kalten Chloroforms und in 429 cc siedenden, in 1353 cc kalten 99 %igen

1) Ber. d. deutsch. bot. Gesellsch. 1899, S. 320.
2) Compt. rend. 128. 1581.

Alkohols. Das Friedelin krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen, sehr glänzenden, abgeplatteten Nadeln, vom Schmp. 263 bis 263,5° und ist in den betreffenden Lösungsmitteln leichter löslich als Cerin. 1 g löst sich in 3,5 cc siedenden, in 8,6 cc kalten Chloroforms und in 264 cc siedenden, in 982 cc kalten 99 %igen Alkohols. Der Körper besitzt wahrscheinlich die Formel $C_{47}H_{70}O_2$. Von den beiden von Thoms[1]) für das Cerin angegebenen Farbenreactionen erhielten die Verfasser nur die erstere beim Cerin und Friedelin.

Diosmaceae.

Die Prüfung der Folia Jaborandi auf ihren Alkaloïdgehalt erscheint nach Mittheilungen von Farr und Wright[2]) zur Zeit mehr geboten als jemals vorher. Diese Autoren machten nämlich die Beobachtung, dass fast alle in englischen Apotheken erhältlichen Jaborandipräparate (Tinctur und Fluidextract) einen bedeutend geringeren Alkaloïdgehalt zeigten, als sie besitzen müssten, wenn vollwerthige Jaborandiblätter zu ihrer Darstellung verarbeitet worden wären. Weitere Nachforschungen ergaben dann die wenig erfreuliche Thatsache, dass zur Zeit im englischen Handel Folia Jaborandi mit vorschriftsmässigem (ca. 0,75 %) Alkaloïdgehalt überhaupt nicht aufzutreiben waren. Es hat vielmehr den Anschein, als ob sämmtliche alkaloïdreichen Zufuhren von Jaborandiblättern durch die chemischen Fabriken mit Beschlag belegt würden, so dass dem Medicinaldrogenhandel dann nur noch minderwerthige Waare übrig bleibt. Unter diesen Umständen erscheint es natürlich auch für den deutschen Apotheker angezeigt, sich beim Einkauf der Jaborandiblätter von deren Güte zu überzeugen. Man stellt sich zu diesem Zwecke eine Tinctur 1:5 mit 45 %igem Weingeist her und prüft dieselbe nach Farr und Wright auf folgende Weise: Man säuert 50 cc der Tinctur mit verdünnter Schwefelsäure an, dampft zur Extractconsistenz ein, fügt 30 cc 90%igen Alkohols zu und lässt das gut durchgerührte Gemisch eine Stunde lang ruhig stehen. Man giesst dann die flüssige Schicht ab, säuert den Rückstand wieder an und wiederholt die Behandlung mit Alkohol. Die alkoholischen Lösungen sowohl wie der zum Nachspülen des Filters und der Schaalen angewendete Alkohol werden vereinigt und unter öfterem Zusatz von Wasser eingedampft, bis der Alkohol verjagt ist. Man giebt dann den Rückstand in einen Scheidetrichter, spült gut nach, macht mit Ammoniak alkalisch und schüttelt nach und nach mit 15 cc Chloroform aus. Das Chloroform extrahirt man dann mit angesäuertem Wasser, macht wiederum alkalisch und schüttelt nochmals mit Chloroform aus. Nach dem Verdampfen des Chloroforms erhält man dann die Alkaloïde rein und kann.

1) Pharm. Centralh. 1898. 699.
2) Chem. and Drug. 1899. No. 1018.

sie direct wägen oder titrimetrisch bestimmen. Zu letzterem Zweck nimmt man sie mit ein wenig Alkohol auf, fügt eine gemessene, mit Wasser verdünnte Menge $^1/_{10}$-Normalsalzsäure zu und titrirt mit $^1/_{20}$-Normalnatronlauge unter Anwendung von Cochenille als Indicator zurück. Man erhält auf diese Weise natürlich nur den Gesammtalkaloïdgehalt. Eine Bestimmung des Pilocarpins müsste besonders ausgeführt werden, wie im folgenden Abschnitt angegeben ist.

Die *Bestimmung des Pilocarpins* in den Gesammtalkaloïden geschieht nach Jowett [1]) am besten durch Ueberführung desselben in das Nitrat. Man löst die Alkaloïde in einer kleinen Menge gesättigter alkoholischer Lösung von Pilocarpinnitrat und fügt soviel concentrirter alkoholischer Salpetersäure zu, bis die Lösung schwach sauer reagirt. Dann fügt man einen kleinen Krystall von Pilocarpinnitrat zu und setzt zur Krystallisation bei Seite. Nach Verlauf von 2 Stunden rührt man tüchtig um, filtrirt die etwa ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie gut ab, trocknet und wägt. Das so erhaltene Nitrat kann als Pilocarpinnitrat betrachtet werden. Will man ganz sicher gehen, so empfiehlt sich noch die Bestimmung des Schmelzpunktes. Liegt derselbe über 170°, so darf das Salz als Pilocarpinnitrat betrachtet werden. Es lässt sich nach Jowett auch der Pilocarpingehalt der Gesammtalkaloïde lediglich nach dem Schmelzpunkt derselben bestimmen. Liegt deren Schmelzpunkt zwischen 167—174°, so darf man etwa 80—90 % Pilocarpin annehmen, Alles was über 174° schmilzt, ist reines Pilocarpin.

Da die Beschaffung hinreichender Mengen der Blätter von Pilocarpus pennatifolius von Jahr zu Jahr grösseren Schwierigkeiten begegnet und zeitweise ganz unmöglich ist, so halten Gehe & Co. es für empfehlenswerth, dass das Arzneibuch auch die Blätter des alkaloïdreicheren *Pilocarpus microphyllos* für officinell erklärte. Man wird bei dieser im Alkaloïdgehalt so sehr wechselnden Droge auf eine Alkaloïdbestimmung auf die Dauer nicht verzichten können [2]).

Von Rocher [3]) wird an Stelle von *Pilocarpus pennatifolius* eine auf den französischen Antillen einheimische Pilocarpusart *Pilocarpus racemosus* Vahl. als schweisstreibendes Mittel empfohlen. Die Blätter enthalten nahezu 1 % Alkaloïde (Pilocarpin, Jaborin), wovon $^6/_{10}$ das Pilocarpin bildet, sind somit reicher als die der echten Jaborandiblätter; ausserdem enthalten sie geringe Mengen eines grünen, ätherischen Oeles von starken aromatischem Geruche. Jedenfalls dürfte, wenn schon der directe Werth bei der geringen Verwendung der Jaborandiblätter in der Therapie dem Pilocarpus racemosus keine besondere Bedeutung zuweist, die antillische Pflanze als gute Ausbeute an Pilocarpin lieferndes Material die Beachtung der chemischen Fabriken verdienen.

1) Chem. and Drugg. 1899. No. 1018.
2) Gehe u. Co. Handelsber. 1899. April.
3) Journ. de Pharm. 1899. S. 236.

Alcornoco-Rinde als Ersatz für Jaborandiblätter von C. Hartwich [1]). Eine aus Südamerika stammende Rinde, angeblich von Pilocarpus microphyllus und wirksamer wie die Jaborandiblätter, legte Verf. im Apotheker-Verein des Kantons Zürich vor. Da die Beschaffung hinreichender Mengen Jaborandiblätter in guter Qualität gegenwärtig grossen Schwierigkeiten begegnet, so sind seit einigen Jahren auch Blätter anderer als der officinellen Arten reichlich an den Markt gekommen, über deren Werth die Ansichten wenig geklärt sind. Es musste daher die genannte Rinde grosse Aufmerksamkeit erregen und, da die Angaben über ihren Werth so bestimmt auftraten, auch Hoffnungen erwecken. Leider hat es sich gezeigt, dass die Rinde nicht von Pilocarpus abstammt, sondern dass sie mit einer fast vergessenen Rinde identisch ist, nämlich mit einer Alcornoco-Rinde. Unter diesem Namen, der nichts anderes als „Korkrinde" bedeutend, sind Rinden von Caesalpiniaceen, Euphorbiaceen und Malpighiaceen vorgekommen, über die wir im allgemeinen recht wenig wissen. Die vorliegende Rinde ist identisch mit der Rinde der Caesalpiniacee Bowdichia virgilioïdes Kunth. Ein Urtheil über den Werth der Rinde wird sich erst nach Abschluss der begonnenen Untersuchung fällen lassen.

Dioscoreaceae.

Ueber Yamswurzel aus dem botanischen Garten zu Victoria in Kamerun; von H. Thoms [2]). Die Th. überwiesene Yamswurzel stammte von der afrikanischen Art Dioscorea dumetorum und wog 2145 g. Dieselbe zeigte an einigen Stellen bereits faulige Zersetzung. Zur Untersuchung, welche Rodewald unter Aufsicht des Verf. ausführte, wurden aus dem unversehrten fleischigen Teile der Wurzel Stücke herausgeschnitten. Der Geschmack derselben war ganz schwach bitter, wenig angenehm. Sie enthielten 69,62 % Wasser, 1,48 % Stickstoffsubstanzen, 0,271 % Fett, 9,01 % Stärke, 0,514 % Rohfaser, 1,015 % Mineralstoffe und 0,148 % Phosphorsäure. Zucker fehlte. Solanin konnte nicht nachgewiesen werden.

Dipsaceae.

Die früher medicinisch benutzte *Scabiosa succisa* L. (Succisa pratensis Moench), bekanntlich wegen der eigenthümlichen Endigung des Wurzelstockes als Teufelsabbiss (Morsus diaboli) bezeichnet, soll nach Angabe englischer Thierärzte [3]) giftig sein und im frischen Zustande bei Kühen heftige Entzündung des Maules und der Zunge bewirken können.

---

1) Schweiz. Wochschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, S. 27.
2) Tropenpfl. 1899, S. 246.
3) Pharm. Journ., 1899. May 13, p. 432.

Droseraceae.

Herba Parnassiae palustris wird von Peters[1]) in seinem Buche „Die neuesten Arzneimittel und ihre Dosirung“ als ein günstig wirkendes und dabei völlig unschuldiges Mittel bei epileptischen Krämpfen empfohlen. Es wird die ganze Pflanze mit den Wurzeln verwendet und daraus 1 + 5 eine spirituöse Tinctur bereitet. Von der Tinctur erhielten Erwachsene dreimal täglich einen halben Kaffeelöffel nach den Mahlzeiten. Werden durch die Tinctur Congestionen nach dem Kopfe hervorgerufen, so lasse man von dem Infusum der feingeschnittenen Parnassia palustris (zwei Kaffeelöffel davon mit 1/2 Liter kochendem Wasser 15 Minuten ziehen lassen) je die Hälfte Morgens und Abends ohne Milch trinken.

Euphorbiaceae.

Das ätherische Cascarillöl, welches zu 1 % in der Rinde von Croton eluteria enthalten ist, enthält nach H. Thoms[2]) 2,1 % freie Säure, 0,3 % Eugenol, 10 % Terpen $C_{10}H_{16}$ vom Siedepunkt 155—157°, 8,8 % Links-Limonen, 13,2 % p-Cymol, 10,5 % Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ vom Siedepunkt 255 bis 257°, 33 % Sesquiterpen vom Siedepunkt 260—265°, 11 % eines Alkohols $C_{15}H_{23}OH$ vom Siedepunkt 280—290°, 10 % hochsiedende sauerstoffhaltige Antheile und 1,1 % Harz. Das spec. Gewicht des ätherischen Oels ist 0,914 bei 15° C. Die sauren Bestandtheile des Cascarillöls enthielten Undecylensäure, die mit der bei Destillation von Ricinusöl erhaltenen Undecylensäure isomer ist.

Oleum Crotonis. Die neue Britische Pharmakopöe stellt, wahrscheinlich in Folge der Buchheim-Kobert-Hirschheydt'schen Untersuchungen, neue Anforderungen an dieses Oel, worunter die verlangte Neutralität die hauptsächlichste Abweichung von der bisherigen Fassung bedeutet. Ein naturelles Oel entspricht bekanntlich dieser Forderung nicht, sondern enthält stets freie Crotonolsäure — die Säurezahl pflegt zwischen 13,4 bis 23,9 zu schwanken. — Man wird also zu einem Entsäuerungsprocesse ähnlich wie beim Olivenöl für technische Zwecke greifen müssen, und es wäre gut gewesen, wenn die Verfasser dieser Pharmakopöe gleich dafür eine Vorschrift dafür gegeben hätten. Nach dem Verfahren W. R. Dunstan's und L. E. Boyle's sind bekanntlich — abweichend von den erstcitirten Bearbeitern — nicht die Crotonolsäure und das Crotonol das wirksame Princip, sondern ein harzartiger Körper, der durch Pottasche- und Sodalösung angegriffen wird. Darauf wird man bei der Entsäuerung des Oeles Rücksicht zu nehmen haben, wenn man nicht die Wirkung gefährden will. Im Allgemeinen scheint Gehe & Co.[3]) das Ver-

1) Caesar u. Loretz, Handelsbericht 1899. Sept.
2) Zeitschr. d. Nahr. u. Genussm. 1899, 798.
3) Handelsber. 1899. April.

langen der Neutralität dieses Oeles ein zu schnelles Uebertragen wissenschaftlicher Ergebnisse auf die Praxis zu sein. Das Crotonöl wird heute nur in verschwindend geringen Fällen zum innerlichen Gebrauche genommen. Weitaus der grösste Theil findet seine Verwendung in der Veterinärpraxis und zu äusserlicher Anwendung; für diese Zwecke dürfte das bisherige Oel vollauf genügen, und Gehe & Co. möchten auch einer Aenderung im Texte des Deutschen Arzneibuches nicht das Wort reden.

Ueber *Crotonöl* hat Dulière[1]) eine Studie veröffentlicht. Das gewöhnliche, durch kaltes Auspressen gewonnene Oel hat bei 15° ein spec. Gew. von 0,9437, bei 100° von 0,8874 und löst sich in 63 Th. Alkohol von 92 %; die Säurezahl beträgt 21,8, die Verseifungszahl 215,6, die Jodzahl des Oeles nach 2 Std. 100,37 bis 101,91, nach 12 Std. 103,63—104,39, die Jodzahl der fetten Säuren 111,23—111,76 (nach 2 Stunden), der Erstarrungspunkt der fetten Säuren liegt bei 16,4—16,7°. Diese Zahlen gelten auch für das mit Petroleumäther ausgezogene Oel der Crotonsamen, wogegen durch warmes Auspressen oder durch Extraction der nicht geschälten Samen mit Aether gewonnenes Oel in Bezug auf Farbe, Säurezahl und Löslichkeit in wasserfreiem Alkohol Abweichungen zeigen.

Zur Kenntnis des Elaeococcaöls, des Oeles von *Elaeococca vernicia* (*Alcurites cordata*), bekanntlich einer das Holzöl (wood oil) liefernden japanischen und chinesischen Euphorbiacee, trägt M. Kitt[2]) durch eine neue Analyse bei. Das erste Muster stammte direct aus China und war mit „Yutshing" bezeichnet. Es war blassgelblich und besass das spec. Gew. 0,9413, die Verseifungszahl 190,7, Jodzahl 158,4, Säurezahl 3,9 und gab eine Ausbeute an unlöslichen Fettsäuren von 82 %. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren lag bei 35—39,5°, die Verseifungszahl betrug 197,8. Die Fettsäuren bildeten eine gelbbraune, strahlig krystallinische Masse. Oel II, indirect aus China bezogen, war etwas dunkler, Spec. Gew. 0,9439, Verseifungszahl 191,4, Jodzahl 154,6, Säurezahl 6,95, Schmelzpunkt der Fettsäuren 35,5 bis 40°, Verseifungszahl der Fettsäuren 196,4, Jodzahl der Fettsäuren 169,5, Ausbeute an unlöslichen Fettsäuren ca. 85 %. Auf 282° erhitzt wurde das Oel fest. Dieser Uebergang in den festen Zustand beruht wahrscheinlich auf Polymerisation.

Zur Darstellung des Euphorbons, des krystallinischen Körpers im Euphorbium, wurde letzteres entweder zunächst mit Wasser und Alkohol ausgelangt und dann mit Aether ausgezogen, oder aber direct mit Petroläther. Nach N. A. Orlow[3]) kommt dem Euphorbon die Formel $C_{15}H_{24}O$ zu, die auch von Hesse im Widerspruch mit anderen Autoren aufgestellt worden ist. Aus Petroläther krystallisirt es in langen Krystallen, die bei 67° schmelzen;

---

1) Annales de Pharm. de Louvain, S. 229, 278; Journ. de Pharm. et de Chim. 1899. S. 305. 2) Chem. Ztg. 1899. N. 3 u. 4.
3) Farm. Journ. d. Chem. Ztg. Rep. 1899, 23. 174.

aus Alkohol krystallisirt es mit 1 Mol. Krystall-Alkohol entsprechend der Formel $C_{15}H_{24}O.C_2H_6O$. Diese Krystalle schmelzen bei 114°. Beim Versetzen einer alkoholischen oder Chloroformlösung des Euphorbons mit Brom in Chloroform entsteht ein orangefarbiger Niederschlag von Bromeupborbon $C_{15}H_{21}B_3O$. Jod giebt kein analoges Product.

Ueber die Cultur und Verwendung der Ricinuspflanzen in Indien machte der nordamerikanische Generalconsul in Calcutta in den „Advance Sheets of Consular Reports" ausführliche Mittheilungen. Die Verwendungsarten des Ricinusöles in Indien sind sehr zahlreich. Es wird viel von den Färbern gebraucht und findet vielfache Anwendung beim Zurichten gegerbter Häute und Felle; es wird zum Schmieren von Maschinen benutzt und wird als ein vorzügliches Lampenöl geschätzt, da es ein schönes, weisses Licht giebt und nur wenig Russ ansetzt. Neben der Verwendung des Oeles zu medicinischen Zwecken findet die Pflanze Anwendung als Düngemittel sowie zur Fütterung des Viehes. Ein Absud aus Ricinuskuchen soll den Milchertrag der Kühe steigern. Es giebt in Indien zwei Hauptarten der Ricinuspflanze. Die eine ist ein grosser perennirender Strauch, der einen grossen Ertrag von minderwerthigem Oele liefert; der zweite ist eine einjährige Pflanze, die weniger, aber besseres Oel bringt. — Das Oel wird entweder durch Kochen oder durch Pressen aus dem Samen gewonnen. Der Process des Kochens besteht in Zerstampfen des Samens, vorläufiger Entfernung der Hülsen und darauffolgendem Kochen in Wasser. Das zur Oberfläche steigende Oel wird abgeschöpft und hinterher noch einmal mit Wasser gekocht. Beim Pressen wird der Samen zunächst von allen Staub- und Hülsentheilen gereinigt, dann wird er in ein niedriges, eisernes Gefäss gebracht und einer mässigen Hitze ausgesetzt. Hierauf wird das Oel mittelst Handschrauben ausgepresst. Zur Reinigung wird das Oel wiederholt mit Wasser ausgekocht. — Des weiteren ist die Acker-Cultur der Ricinuspflanze beschrieben.

Arthur R. Cushny [1]) veröffentlichte die Resultate, welche er bei seinen *Untersuchungen über das Ricinusgift* gewonnen hat. Anschliessend an die Arbeiten von Stillmark und Kobert [2]), sowie Dixson [3]) versuchte er auf verschiedenen Wegen das Ricinusgift rein darzustellen, ohne indessen zum Ziele zu gelangen. Er kam auf Grund seiner Erfahrungen zu dem Schlusse, dass das Ricinusgift von den Eiweisstoffen des Ricinussamens sich nicht trennen lässt, dass es vielmehr entweder selbst ein Eiweisskörper ist oder wenigstens mit dem Eiweiss in einer Verbindung sich befindet, aus der es durch die gewöhnlichen Methoden nicht frei zu machen ist. Es ist nicht unmöglich, dass

1) Arch. f. exp. Patholog u. Pharmakol. 1898. S. 439.
2) Arb. des Pharmakolog. Instituts zu Dorpat 1889, III. S. 59.
3) Australian Medical Gazette 1887. S. 156.

Ricinusgift und Ricin identisch sind. Das Ricin scheint ein einheitlicher Körper zu sein, welcher zu dem Globulinen zu zählen wäre. Die Abnahme der Toxicität der Ricinlösungen beim Erhitzen lässt sich durch das Unlöslichwerden des Globulins erklären. Das Ricin zeigt die merkwürdige Eigenschaft, dass es mit allen Niederschlägen, besonders mit anderen Proteïden, niederfällt. Neben dem Ricin fand der Verf. in den Ricinussamen einen anderen, zu den Albumosen zu zählenden Eiweisskörper, welcher keine Giftwirkung besitzt. Er ist in Wasser leicht löslich, gerinnt nicht durch Kochen, wird durch Aetheralkohol, durch Mineralsäuren in gesättigten Lösungen von neutralen Salzen gefällt; durch Ammoniumsulfat kann er abgeschieden werden. Im übrigen beschäftigte sich der Verf. mit der Physiologie bezw. Pharmakologie des Ricinusgiftes.

Nach dem Petit Journal erwähnen wir eine wenig bekannte Pflanzencultur in Südfrankreich, die von *Crozophora tinctoria* Juss. (Croton tinctorius L.), von den Franzosen Tournesol (zur Unterscheidung von Lackmus, dem Tournesol en pains, auch Tournesol en drapeaux) genannt und wie die Lackmusflechte einen tiefblauen Farbstoff liefernd, der durch Säuren geröthet wird. Schon 1850 wies Hanbury auf die bei Grand Galargue im Département du Gard bestehende Cultur hin, die nach dem Petit Journal auch noch heute besteht, nachdem schon vor mehr als 70 Jahren die früher bestehende Sitte, wilde Pflanzen in der genannten Gegend und in den Départements Bouche du Rhône, Var, Hérault, Vaucluse und Pyrénées orientales zur Gewinnung des Farbstoffes einzusammeln, aufgegeben wurde. Die vorher einer Fermentation in Haufen unterworfenen Blätter werden von holländischen Schiffen abgeholt, um das Farbenmaterial zu liefern, mit welchem die Aussenfläche holländischer Käse gefärbt werden.

Filices.

Rhizoma und Extractum Filicis; von Düsterbehn[1]).

Das fette Oel des Rhizoms von Aspidium filix mas wurde von Katz[2]) untersucht. Das dem Verfasser zur Verfügung stehende Oel war dunkelgrün und zeigte den specifischen Geruch des Filixextractes; es war sehr dickflüssig und erstarrte in der Winterkälte theilweise. Säure- und Verseifungszahl konnten wegen der dunklen Farbe des Oels nicht bestimmt werden. Hübl'sche Jodzahl 85,4. Nach dem Verseifen des Fetts wurde zunächst festgestellt, das Cholesterine resp. Phytosterine fehlen, dagegen sehr geringe Mengen von Buttersäure vorhanden sind. Die freien Fettsäuren wurden in der üblichen Weise isolirt, wobei sich herausstellte, dass das Oel aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitin-

1) Apoth. Ztg 1899. 271.
2) Arch. der Pharm. Bd. 236, 1898. Heft 9.

säure und Cerotinsäure besteht, und zwar hauptsächlich aus Oleïn, während Palmitin- und Cerotinsäure nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Aus 360 g roher Fettsäure wurden insgesammt nur 16 g Palmitin- und Cerotinsäure erhalten, was ungefähr 4,5 % entspricht. Hiermit wird die einzige bisher vorhanden gewesene, von Luck im Jahre 1851 ausgeführte Analyse des Oels hinfällig. Die von Luck mit dem Namen „Filixolinsäure“ bezeichnete Substanz erwies sich als Oelsäure, die Luck'sche „Filosmensäure“ besteht vielleicht in den von Katz aufgefundenen Spuren von Buttersäure.

Die Filicinsäure, welche bekanntlich aus der Filixsäure bei Einwirkung von Aetznatron und Zinkstaub neben Fettsäuren und vier homologen Phloroglucinen entsteht, ist eingehend von R. Boehm[1]) studirt worden Die Säure hat die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_3$, krystallisirt in Würfeln oder Octaëdern, schmilzt bei 212—215°, reagirt stark sauer und löst sich in Sodalösung unter Entwicklung von Kohlensäure, enthält aber keine Karboxylgruppe, sondern verdankt ihre sauren Eigenschaften der Atomgruppirung CO—CH = C(OH). Die Säure steht somit den 1:3-Diketonen nahe und giebt daher mit Eisenchlorid intensiv rothe bis rothbraune Färbung. Die Salze der Filicinsäure sind sämmtlich amorph, fast alle löslich in Wasser und sehr unbeständig. Mit Kaliumpermanganat oxydirt liefert sie als Hauptproduct Dimethylmalonsäure und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird sie in Diacetylfilicinsäure $C_8H_8(O.COCH_3)_2O$ umgewandelt. Mit Brom reagirt die Filicinsäure sehr leicht, wobei je nach den Versuchsbedingungen Di-, Tri- oder Tetrabromfilicinsäure entsteht.

Ueber Giftwirkungen des Extractum Filicis maris aethereum und ihre Verhütung; von E. Grawitz[2]). Die Schlüsse, welche sich aus den allgemeinen Erfahrungen bei der Anwendung des Filixextractes ziehen lassen, sind nach Ansicht des Verf. folgende: Die Dosis des Mittels ist bei der Frage nach der Giftwirkung nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Man ist durchweg von den früher üblichen hohen Dosen (20 g und darüber) zurückgekommen und wendet im allgemeinen beim Erwachsenen 8—10 g, bei Kindern über 6 Jahren die Hälfte an. Mit Recht hat man von verschiedenen Seiten ein besonderes Gewicht darauf gelegt, bei der Anwendung des Mittels ölige Abführmittel und Vehikel, besonders das früher übliche Ricinusöl zu vermeiden, seitdem durch die Untersuchungen von Poulsson und Quirle nachgewiesen wurde, dass die giftige Filixsäure in öligen Substanzen besonders zur Resorption gelangt. Das wichtigste Ergebniss der toxikologischen Untersuchungen scheint Verf. aber die Beobachtung zu sein, dass jede Schwächung eines einzelnen Organs, wie z. B. der Leber oder Niere und ebenso jede allgemeine Schwächung des Organismus vor der Filixkur die Gefahr einer localen oder

1) Just. Liebigs Ann. d. Chem. 307. 249.
2) Münch. med. Wochenschr. 1899, S. 1237

allgemeinen Giftwirkung erhöht. Schon früher hat Paltauf darauf hingewiesen, dass bei einem local verlaufenen Falle von Filixvergiftung eine erhöhte Empfindlichkeit für die Giftwirkung durch eine vorausgegangene antisyphilitische Kur bestanden habe und besonders müssen die schweren Anämien bei Anchylostomum- und Botriocephaluskranken bei der Dosirung des Mittels berücksichtigt werden. Wenn nun die Erfahrung lehrt, dass eine allgemeine Schwächung des Organismus die Giftwirkung des Filixextractes erhöht, so muss naturgemäss bei der Einleitung der Abtreibungskur selbst alles vermieden werden, was künstlich noch eine solche Schwächung hervorrufen könnte. Es muss bei jeder Bandwurmkur berücksichtigt werden, dass die Tänie nicht als ein indifferenter Gast im Darme haust, sondern fast immer eine ganze Reihe von nervösen Störungen, von intestinalen Beschwerden und in vielen Fällen auch in Folge herabgesetzter Assimilation, Abmagerung und anämische Zustände bedingt. Selbst robuste Leute fühlen bei langer Anwesenheit einer Tänie oft eine erhebliche Schwäche des Nervensystems und des allgemeinen Kräftezustandes. Wenn man nun bei einem derartig geschwächten Individuum in der vielfach üblichen Weise eine Vorbereitungskur ausführt und dann am nächsten Morgen nach gehöriger Abführung durch ein Laxans das Bandwurmmittel auf nüchternen Magen einnehmen lässt, so sind üble Nebenwirkungen des Mittels leicht erklärlich. Erstens finden die toxischen Substanzen des Extractes in einem derartig präparirten Darme die günstigsten Bedingungen zur Resorption und Giftwirkung und ferner ist es leicht erklärlich, dass sich die letztere so besonders häufig am Nervensystem äussert, da viele Menschen schon auf mässige Nahrungsentziehung mit Schwindelgefühl, Ohnmacht und anderen nervösen Erscheinungen reagiren, deren Auftreten hier durch die Wirkung der Laxantien noch besonders begünstigt wird. Es dürfte also in vielen Fällen die sogenannte Vorbereitungskur mit ihrem schwächenden Einfluss auf das Nervensystem geradezu das Auftreten cerebraler Vergiftungserscheinungen begünstigen. Verf. verzichtet in Folge dessen schon seit vielen Jahren auf jede derartige Vorbereitungskur. Er lässt am Tage vor der Kur die gewöhnlichen Mahlzeiten nehmen, am Morgen des Kurtages Karlsbader- oder Bittersalz auf nüchternen Magen und nach geschehener Abführung das Mittel mit Kaffee. Bei viel über 100 derartigen Kuren hat Verf. weder das Auftreten von Ikterus, noch andere schwere Vergiftungserscheinungen beobachtet. Ein negatives Resultat der Kur gehörte zu den grössten Seltenheiten.

Im Prager Verein deutscher Aerzte berichtete Walke[1]) über eine *Vergiftung mit dem Rhizom von Filix mas* unter den schwersten nervösen Symptomen. Dieselbe war nach einer Dosis von 5 g aufgetreten, trotzdem die Patientin bald nach Einnahme des Mittels fast das

1) Münch. med. Wchschr. 1899, S. 1220.

ganze Medicament erbrach. Ricinusöl war nicht gegeben worden. W. berichtete dann über die Versuche, die wegen des Schicksals der Filixbestandtheile im menschlichen Körper angestellt wurden. Er fand einen Körper, den er für Glykuronsäure hielt, die quantitative Bestimmung ergab aber Fehlen derselben. Das Mengenverhältniss der Sulfatschwefelsäure und der Aetherschwefelsäuren ergab keine Veränderung. Die Filixsäure oder einer der von Böhm gefundenen Bestandtheile des Extractes lassen sich im Harne nachweisen. Aus seinen Versuchen zieht Verf. den Schluss, dass dann Vergiftungserscheinungen auftreten, wenn die toxischen Bestandtheile im Körper nicht wie normaliter zersetzt werden, oder das Mittel bei längerer Darreichung seine Wirkung cumulirt, oder wenn dasselbe nicht schnell genug durch ein kräftiges Abführmittel aus dem Körper entfernt wird.

Rhizoma Calaguala. Von Polypodium Calaguala Ruiz. (Polypodium sporadolepis); heimisch in Peru. Unter dem Namen „Calaguala" werden verschiedene, den Polypodiaceen angehörige Drogen auf den Markt gebracht, so in Mexiko: Polypodium aureum, in Brasilien: Polypodium adiantiforme, in Chile: Goniophlebium synammia. Die heilkräftigste dieser Drogen ist die echte peruvianische Calaguala, welche in ihrem Heimathlande den Ruf eines ausgezeichneten auflösenden und diaphoretischen Mittels geniesst und besonders bei chronischen Erkrankngen der Respirationswege, sowie bei Keuchhusten in Form von Abkochungen (2,0 bis 4,0 zu 100,0) oder in Pulverform zu 2,0 bis 4,0 täglich Anwendung findet. Aeusserlich wird die Abkochung auch als Wundheilmittel gebraucht und soll als solches dieselben Dienste leisten, wie unsere einheimische Arnika [1]).

Darstellung von blutstillendem Verbandmaterial aus Penghawar-Djambi. D. R. P. No. 104630 für Wilh. Jul. Teufel in Stuttgart. Aus Baumwolle, Schafwolle, Mooswolle, Torfwolle, Indiafaser, Seide oder dergl. wird ein Faden gesponnen und diesem Penghawar-Djambi während des Spinnens beigemischt, oder aber beide Faserarten werden vorher gemischt und dann gemeinsam versponnen. Aus diesen Fäden werden nun Gewebe oder Gespinste hergestellt. Man kann auch so verfahren, dass man Penghawar-Djambi durch Einweben oder Einkämmen mit einem beliebigen Hülfsmaterial, etwa einem solchen der oben erwähnten Art, haltbar verbindet. Diese Penghawar-Djambi haltigen Stoffe, welche unter Umständen sterilisirt sein können, sollen bei stärkeren Blutungen als blutstillende Verbandmittel Verwendung finden.

Frankeniaceae.

Das unter dem Namen „*Yerba Rheuma*" (Rheumatismuskraut, Katarrhkraut) oder Salzgras bekannte amerikanische Kraut,

---

1) E. Merck 1899. Jan.

Frankenia grandifolia Cham. und Schlechtend., welches an der Seeküste von Californien von San Francisco bis San Diego und weiter südlich wächst, ist eine in seiner Heimath gegen Erkältungskranhheiten vielfach verwendete Pflanze, die sich durch einen so grossen Gehalt an Kochsalz auszeichnet, dass dieses aus alten flüssigen Extracten herauskrystallisirt. Nach einer Analyse von Lyman F. Kebler [1]) schwankt der Kochsalzgehalt von 17,10 bis 17,75, der ganze Aschengehalt von 26,84—34,12 %. Tannin findet sich zu 2,92 %. Besondere active Substanzen sind nicht vorhanden.

Fungi.

Ein proteo-hydrolytisches Ferment in Pilzen, das heisst ein Ferment, welches im Stande ist, Eiweisskörper zu peptonisiren, ist von Bourquelot und Hérissey [2]) in verschiedenen Pilzen aufgefunden worden, nachdem die Gegenwart eines solchen bereits in *Aspergillus-* und *Penicillium*-Arten festgestellt worden war. Zur Untersuchung gelangten 26 Pilzarten, deren durch Zerreiben der Pilze mit Sand und etwas Chloroformwasser erhaltener Saft mit fettfreier Milch gemischt wurde. Vergleichweise wurde je ein Versuch mit aufgekochtem Saft und einer mit Chloroformwasser statt mit dem Macerationsgemisch gemacht. Die Gemische blieben vier Tage stehen, worauf in ihnen das Caseïn durch Fällung bestimmt wurde. In allen Fällen war eine beträchtliche Verminderung des Caseïngehalts eingetreten. Dass wirklich eine Peptonbildung stattgefunden habe, wurde durch den Eintritt der Biuretreaction in der von Caseïn befreiten Flüssigkeit festgestellt. Das Ferment ist den angestellten Reactionen zufolge wahrscheinlich identisch mit Trypsin.

Die Giftsubstanzen der Pilze gehören nach R. Kobert [3]) vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, mindestens in drei verschiedene Gruppen. Einige sind Säuren, wie z. B. die Helvellasäure; einige sind Alkaloïde oder alkaloïdähnliche Stoffe, wie z. B. das Muskarin und das Neurin; eine dritte Gruppe endlich sind Eiweisse oder eiweissartige Körper. Dahin gehören die giftigen Enzyme der Pilze und die pilzlichen Toxalbumine. Vom pharmakopathologischen Standpunkte aus muss man, auch wenn man vom Mutterkorn ganz absieht, die Pilzgifte ebenfalls mindestens in drei Gruppen eintheilen. Eine erste Gruppe umfasst die rein nervös wirkenden, wie z. B. das Muskarin und das Pilzatropin. Eine zweite und zwar recht grosse Gruppe der Pilzgifte wird local reizend; diese Gifte machen daher „entzündliche“ Veränderungen des Magendarmcanales und, falls sie durch die Niere ausgeschieden werden, auch der Niere und der Harn-

1) Amer. Journ. 1899, Jan. S. 24.
2) Journ. de Pharm. 1898. No. 10.
3) D. Aerzte-Ztg. 1899. No. 11.

wege. Solche Gifte finden sich z. B. bei den Lactarieen und bei den Russulaarten. Das auch hierher gehörige Gift des Polyporus hispidus Bull., welches bekanntlich den Darmcanal auf's Heftigste reizt, hat Zopf als aus Gambogiasäure bestehend erkannt. Eine dritte, nur zwei Substanzen umfassende Gruppe der Pilzgifte wirkt primär blutzersetzend und zwar selbst extra corpus im Reagensglas. Diese zwei hochinteressanten Gifte sind die Helvellasäure der Lorchel und das Phallin des Knollenblätterschwammes und seiner Varietäten. Ein Verbindungsglied zwischen der ersten und dritten Gruppe bildet die sich in Agaricus oreades Bolt. findende Blausäure, welche sowohl als Nervengift wie als Blutgift wirkt. Ob jemals ein Mensch durch Pilzessen sich eine Blausäurevergiftung zugezogen hat, ist unbekannt. Im Anschluss an seine vorhergehenden Arbeiten über essbare und giftige Pilze erörtert Kobert nun die Giftwirkung einiger Pilze, doch müssen Interessenten bezüglich dieses Theiles der werthvollen Arbeit auf das Original verwiesen werden.

Ferner sprach sich Kobert[1]) dahin aus, dass die Bereitung von *Pilzextracten* in grösserem Maassstabe einen recht lohnenden Nebenverdienst für manchen Apotheker darstellen dürfte, da eine erhöhte Nachfrage nach solchen Conserven mit Sicherheit zu erwarten sei, wenn die Aerzte nur die Gewissheit erlangt hätten, dass der Darsteller eine sichere Garantie für die Identität der betreffenden Pilze und eine rationelle Darstellungsweise der Conserven bietet. Besonders die für die Aerzte wichtigen Arten, d. h. die scharf schmeckenden Pilze, sind von der Conservenindustrie bisher noch zu wenig berücksichtigt worden, und doch wäre eine reiche Mannigfaltigkeit ärtztlich sehr erwünscht und in der That auch leicht zu beschaffen. Gewöhnlich stellt man die Pilzextracte in der Weise her, dass man die Pilze mittelst 45 %igen Spiritus extrahirt. Kobert[2]) empfiehlt die gut zerkleinerten frischen Pilze erst in der Schraubenpresse auszupressen, dann den Presskuchen in Alkohol zu zerbröckeln und nach 24stündiger Maceration nochmals abzupressen. Der erste Presssaft muss während dieser Zeit einmal aufgekocht und dann auf Eis aufbewahrt worden sein. Man vereinigt dann beide Presssäfte und filtrirt den dabei entstehenden Niederschlag ab. Das Filtrat kann nöthigenfalls durch vorsichtiges Eindunsten concentrirt und vom Alkohol theilweise befreit werden. Es enthält alle wohlschmeckenden Stoffe der verwendeten Pilze.

Charles Pottiez[3]) verbreitete sich in längerer Arbeit über *Einsammlung, Eigenschaften und Bestandtheile des Mutterkorns.* Betreffs des Einsammelns rügt Verfasser mit Recht die Nachlässigkeit, mit welcher an den meisten Orten das Mutterkorn gesammelt und aufbewahrt wird, so dass Mutterkorn theils in zu

---

1) Pharm. Ztg. 1899. No. 62.
2) D. Aerzte-Ztg. 1899, 7
3) Journ. de Pharm. d'Anvers 1898. 121 bis 127 u. 161 bis 168.

jungem, theils in verschimmeltem Zustande, theils von Milben (einer Trombidiumart) zerfressen vorgefunden wird. Pottiez fasst die Eigenschaften eines guten Mutterkorns wie folgt zusammen; Feste Consistenz, wenig biegsam, völlig zerbrechend, in Wasser untersinkend. Farbe schwarzpurpurfarben auf der Oberfläche, im Innern matt weiss, leicht gefärbt gegen die Mitte. Geruch charakteristisch. Geschmack bitter, etwas scharf mit beissendem, bleibendem Nachgeschmack. Angezündet verbrennt es mit heller Flamme. Es sei frei von Schimmel und Milben. Gepulvert sei es von grauschwärzlicher Farbe, ebenfalls frei von Schmarotzern, und es habe den charakteristischen, ekelhaften Mutterkorngeruch. Pottiez hält es nicht für nöthig, die Mutterkornvorräthe alle zwei Jahre zu erneuern. Er hat das gut trockene Pulver vier Jahre in gut verschlossenen braunen Flaschen aufbewahrt und nach dieser Zeit noch gut wirksam gefunden. Verfasser untersuchte ferner das Mutterkorn und fand zwei zuckerartige Körper: Trehalose und Mannit; in jungem und frischem, ausgewachsenem Mutterkorn Trehalose, aber keinen Mannit: in 9 Tage altem, sowie in solchem, welches in dichten Haufen gelagert war, und in getrocknetem und gut aufbewahrtem Mutterkorn aber keine Trehalose, sondern Mannit; in verdorbenem, feuchtem Zustande keine von beiden Zuckerarten. Ferner wies Verf. Ergosterin, einen dem Cholesterin verwandten Körper nach, und bestimmte nach der Methode Dragendorff und Podwissotzky die Sclerotinsäure: er fand in jungem Mutterkorn 1,97 %, in frischem, ausgewachsenem 6,192 %, in Pulver, welches vier Jahre gut aufbewahrt war, 3,71 %., in verschimmeltem Mutterkorn 1,06 % und in durch Milben zerfressenem keine Sclerotinsäure. Verfasser empfiehlt deshalb, nur völlig reifes Mutterkorn zu sammeln, so rasch wie angängig zu trocknen, gut aufzubewahren und schliesslich alle drei Jahre zu erneuern. Gutes Mutterkorn soll ein klares Infusum von fleischrother Farbe geben.

Im Journ. de Pharm. et de Chim. empfiehlt Pées zur *Conservirung des Mutterkorns*, man soll in das Vorrathsgefäss ein Röhrchen einstellen, in welchem sich granulirtes Kaliumsulfat befindet, auf das man Formaldehydlösung getröpfelt hat, was natürlich erforderlichenfalls zu wiederholen ist. Veniez bewahrte Mutterkorn jahrelang mit Erfolg über Aetzkalk auf.

Zum Theil auffallend abweichend von den bisherigen Ergebnissen der *chemischen Erforschung des Mutterkorns* sind die Schlussfolgerungen, welche J. S. Meulenhoff[1]) auf Grund seiner bezüglichen Preisarbeit aufstellt. Als wirksamen Bestandtheil des Mutterkorns spricht Verf. die Sphacelinsäure und einen nicht in allen Mutterkornsorten vorkommenden krampferzeugenden Körper an. Wässerige Mutterkorn-Aufgüsse sollen, weil die Sphacelinsäure in Wasser unlöslich ist, unzweck-

1) Pharm. Weekbl. 36, No. 17 bis 23.

mässig sein. Mutterkorn enthalte nur ein Alkaloïd, das Ergotinin, welches nur einen geringen Theil der bekannten Mutterkornwirkung bedingen soll; es zersetzt sich beim Aufbewahren der Droge nicht merklich. Tanrets Darstellungsverfahren liefere kein reines Ergotinin. Im Ecbolin und Ergotin seien keine besonderen Basen zu erblicken. Das Cornutin soll ein aus Ergotinin durch Säuren gebildetes Zersetzungsproduct sein, und dem Kobert'schen Cornutin sei wahrscheinlich der obenerwähnte krampferzeugende Körper untermengt gewesen. Als Ergotinsäure dürfte man ein gummi- oder dextrinartiges Kohlenhydrat zu verstehen haben.

Zur Bestimmung des Cornutins macht Fr. Musset[1]) auf folgende Beobachtungen aufmerksam. Schüttelt man die nach Keller erhaltene, trübe, saure Lösung, nachdem sie alkalisch gemacht ist, mit Aether aus, so fällt der Cornutingehalt zu hoch aus, weil ein harziger Körper mit in den Aether geht. Klärt man die Lösung mit Talk, so schlägt sich eine, je nach der angewendeten Menge und dem Feinheitsgrad desselben schwankende aber nicht unerhebliche Menge Cornutin auf den Talk nieder, wodurch der Gehalt zu niedrig ausfällt. Die richtigsten Resultate erhält man, wenn man die trübe Lösung ausschüttelt, den Aether im Kölbchen verdampft, das getrocknete Kölbchen wägt und den Inhalt so lange mit stündlich zu wechselnder kalter 0,5 %iger Salzsäure auszieht, bis die abgegossene Flüssigkeit nicht mehr mit Kaliumquecksilberjodid reagirt, wieder trocknet und wägt. Der Verlust ist Cornutin. Zur Beschleunigung der Arbeit ist es zweckmässig, den letzten Rest des Aethers auf der Innenfläche des Kölbchens zu vertheilen und durch Aussaugen zu entfernen. Alle Cornutinbestimmungen müssen rasch ausgeführt werden, weil sich das Cornutin in allen Lösungen und auch als Trockenrückstand bald zersetzt.

Zur Erklärung der Keller'schen Reaction bei der Prüfung von Secale cornutum dürfte eine Studie von C. Stich[2]) wesentlich beitragen, welche die Oxydationsvorgänge in vegetabilischen Extracten behandelt. Bekanntlich hatte Keller die Violettreaction mit Schwefelsäure als charakteristisches Merkmal für das Mutterkornalkaloïd bezeichnet und die Ansicht vertreten, dass es überhaupt nur ein Mutterkornalkaloïd gebe. Diese Reaction wird nun zur Werthbestimmung der Droge bisweilen benutzt, und doch zeigen nach Stich die meisten Handelspräparate dieselbe nicht; ebenso wenig konnte mit dem Cornutin des Handels die Reaction ohne Weiteres erhalten werden. Da nun aber alle vom Verf. zu seinen Untersuchungen herangezogenen Präparate zweifellos gut und wirksam waren, suchte er nach einer Erklärung für das auffällige Ausbleiben der Violettreaction und glaubt dieselbe in der Einwirkung oxydirender Substanzen in der Droge gefunden zu haben. Frisch bereitete Aufgüsse und Macerationen verlieren nämlich die anfänglich scharfe Reaction allmählich. Ferner sind 3 durch

1) Pharm. C.-H. 1899, No. 26. 2) Pharm. Ztg. 1899, No. 97.

intensive Violettreaction ausgezeichnete Präparate mit officineller H_2O_2-Lösung behandelt worden, so dass zu 0,5 Extract zweimal je 2 cc H_2O_2 zugegeben wurde, worauf sie im Wasserbade schwach erwärmt wurden. Es war nun keine Andeutung an die frühere Reaction mehr zu finden. Die rein violettblaue Farbenreaction ging nach mehreren Stunden, wenn die Substanzen vorsichtig mit 0,5 bis 1 cc H_2O_2 überschichtet wurden, in einen schmutzigbraunen Farbenton über, der allmählich hellgelb wird. Auch die nach den in der Litteratur angegebenen Methoden isolirten Substanzen, die man Ergotinin und Cornutin nennt, verlieren durch H_2O_2 die äusserst kräftige Violettreaction und können diese mit Natriumamalgam wieder erhalten. Diese Beobachtungen Stichs scheinen darauf hinzuweisen, dass die Oxydationswirkungen, die das Ausbleiben der Reaction bedingen, zu suchen sind in der Bildung von Oxdverbindungen, wie sie Lafar, Schönbein, Bourquelot und Andere bereits anderwärts beobachtet haben.

Ueber *Einwirkung des Sauerstoffes auf die Bierhefe* berichtete Jean Effront[1]). Nach Beobachtungen des Verf. absorbirt Bierhefe, die in kleine Stücke zerschnitten und der Luft ausgesetzt war, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung Sauerstoff. In 500 g Hefe stieg die Temperatur von 20° innerhalb 2 Stunden auf 38°, in 2 kg Hefe, die in Lagen von 37 cm Höhe ausgebreitet war in 3 Stunden sogar um 36°. Gleichzeitig mit dieser Temperatursteigerung findet eine energische Absorption von Sauerstoff und gleichfalls eine Entwickelung von CO_2 statt. Dieses Verhalten der Hefe lässt sich sogar zum Nachweis von Sauerstoff in Gasgemischen benutzen. Zu dem Zweck bringt man in einen 200 cc Kolben, der 3 Röhren trägt, schichtenweis angeordnet 75 g Hefe und eine gewisse Menge Bimstein, führt in die mittlere Röhre ein Thermometer ein und wartet, bis die Hefe die umgebende Temperatur angenommen hat. Dann verbindet man die beiden anderen Röhren mit dem Gasometer und lässt das zu untersuchende Gas langsam von unten nach oben durch die Hefe streichen. Die Gegenwart von Sauerstoff im Gasgemisch giebt sich durch eine merkliche Temperaturerhöhung im Inneren des Kolbens zu erkennen, CO_2, H und N sind völlig indifferent. Wahrscheinlich wird die Oxydation der Hefe durch ein oxydirendes Enzym in den Zellen hervorgerufen.

Geraniaceae.

Herba Monsoniae ovatae. Von Monsonia ovata heimisch in Süd-Afrika; volksthümliche Benennung Nceta oder Geita (hottentottisch), i-Gquita (kafferisch). Die Monsonia steht bei den Eingeborenen und Colonisten Süd-Afrikas schon seit langer Zeit in Folge ihrer beruhigenden und adstringirenden Eigenschaften in grossem Ansehen. Die Droge verdient den Namen eines Speci-

1) Compt. rend. 127. 326—327.

ficum gegen Dysenterie, und es muss angenommen werden, dass ihre Wirksamkeit zum Theil in einem beruhigenden Einflusse auf gewisse Nervencentren, zum Theil aber auch einer speciellen Heilkraft gegenüber den dysenterischen Geschwüren begründet ist. Am besten bedient man sich einer alkoholischen Tinctur, welche im Verhältnisse von 1 Theil Droge zu 8 Theilen Spiritus rectificatus herzustellen ist. Die Einzeldosis dieser Tinctur beträgt neben anderweiter geeigneter Behandlung bei Dysenterie 8 bis 16 cc, sie wird alle 4 bis 6 Stunden gegeben [1]).

Gramineae.

Ueber eine wirksame Substanz im Hirseheu berichtete E. F. Ladd [2]). Man hat beobachtet, dass bei Pferden, welche ausschliesslich mit Hirseheu gefüttert werden, eine eigenthümliche Krankheit auftritt, die sich zunächst in vermehrter Harnausscheidung zeigt. Es ist dem Verf. gelungen, durch Ausziehen des genannten Futtermittels mit Alkohol, Lösen des beim Verdampfen des alkoholischen Extractes verbleibenden Rückstandes in Wasser, Ansäuern der Lösung und Ausschütteln mit Benzin einen Körper zu isoliren, der bei Mäusen, Ratten und Katzen dieselben Erscheinungen hervorrief, wie sie an Pferden beim Füttern mit Hirseheu beobachtet worden waren. Der neue Körper zeigt in seinem Verhalten die Eigenschaften eines Glykosids. Er besitzt einen bitteren, scharfen Geschmack und einen eigenthümlichen, stechenden Geruch. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung bleibt der neue Körper als amorphe Masse zurück. Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure entsteht Braunfärbung, durch Salpetersäure wird er gelb gefärbt, mit Froehdes Reagens entsteht in der Lösung ein grüner Niederschlag. Phenol giebt damit eine rothbraune Farbe, mit Zucker und Schwefelsäure entsteht eine Violettfärbung, Kaliumnitrat und Schwefelsäure rufen eine Gelbfärbung hervor, Bleiacetat liefert damit einen weissen Niederschlag. Durch Alkalien wird in der Lösung keine Veränderung hervorgerufen. Beim Behandeln mit Schwefelsäure wurde aus dem Körper eine Fehlingsche Lösung reducirende Substanz gebildet. Die Untersuchung über andere im Hirseheu vorhandene Körper (Alkaloïde?) ist noch nicht abgeschlossen.

Ein neues narcotisches Gras ist nach Gillespie [3]) *Stipa viridula* der Prärien von Neu-Mexico und Texas, das bei Pferden und Rindern eigenthümliche Vergiftungserscheinungen hervorruft, die jedoch selten zum Tode führen. Mit den sogen. Locokräutern, die in anderen Theilen der Union vorkommen, hat Stipa viridula nichts zu thun. Die Erscheinungen sind Unfähigkeit zu Bewegungen, Athemnoth und Störungen bei Entleerung des anscheinend stark vermehrten Harnes. Ueber das active Princip hat Gillespie

1) E. Merk 1899. 2) Amer. chem. Journ. 20, S. 866.
3) Brit. Med. Journ. 1898, Octob. 8, S. 1059.

eine Untersuchung begonnen; es scheint, als ob dieses besonders in ein mit Beihilfe von Salzsäure bereitetes Extract übergeht, das bei Kaninchen Pupillenverengung und Paralyse hervorruft. Stipa viridula ist, wie alle Arten der Gattung Stipa (Pfriemengras) ein dichte Rasen bildendes Gras mit bis 1 m hohen Halmen und schmalen, zusammengerollten, nur bei feuchter Luft ausgebreiteten Blättern, die Blüthe ist eine Rispe langgestielter, einblumiger Aehrchen. Die sechs häutigen, rinnigen Deckblätter überragen die Blumen; die Spelzen sind lederartig. Ausser Stipa viridula soll noch eine *Stipa inebrians* in Amerika vorkommen. Auch der Stipa sibirica der russischen Steppen wird giftige Wirkung zugeschrieben. Es sei hierbei erwähnt, dass die wichtigste aller Stipaarten, das sogen. Espartogras, *Stipa tenacissima* L. seit 1878 einen werthvollen Handelsartikel für Tripolis bildet, von wo jetzt grosse Mengen nach England zur Papierfabrikation gehen. Noch mehr wird aus Spanien und aus Algier, besonders Oran, éxportirt [1]).

Guttiferae.

Th. H. Heckel[2]) hat im Verlaufe von Untersuchungen über neue oder wenig bekannte fetthaltige Samen des französischen Kongo die bisher von den Eingeborenen nicht benutzten Samen von der zu den Guttiferen gehörenden *Allanblackia floribunda* Oliver wegen ihres ausserordentlich grossen Gehaltes an Stearin als besonders interessant hervorgehoben. Allanblackia floribunda ist ein grosser Baum, der bisher nur in der Umgegend von Libreville (R. P. Klaine), in Kamerun (Mann) und neuerdings bei Boné aufgefunden ist. Der den Namen Bonandja führende Baum ist zuerst von Oliver im 6. Theil seiner Flora des tropischen Afrika beschrieben, jedoch ohne die melonenähnliche, 30—35 cm lange Frucht, über welche Pierre erst 1896 Mittheilungen machte. In dieser finden sich in der Zahl von 40—50 die meist eiförmigen, länglichen, an Datteln erinnernden, oder infolge von Compression vieleckigen Samen, die, mit der röthlichen, krustenartigen, 1 mm dicken Samenhaut bekleidet, durchschnittlich 4 g wiegen und eine Länge von 2,5—4 cm, eine Breite von 1,5—2 cm haben. Man kann an ihnen stets eine grosse und eine kleine Axe mit zwei abgerundeten Enden erkennen, von denen das obere Ende (Mikropyle) spitzer als das andere ist. Der makropode Embryo, der das ganze Samenkorn bildet, ist in frischem Zustande gelblichweiss; die Schnittfläche wird sofort dunkler, hell chokoladefarbig, nur im Centrum des Schnittes bleibt eine Partie weiss. Die Samen schmecken nicht bitter, aber etwas zusammenziehend; an der Luft nehmen sie einen Apfelgeruch (nach Reinetten) an. Die dem Embryo in frischem Zustande sehr fest anhaftende und nur in Stücken ablösbare, ziegelrothe Samenhaut zeigt an der Oberfläche 7—8 vorspringende, gradlinig von oben nach unten

1) Kew. Bull. Nov. S. 319. 2) Compt. rend. 128, No. 7, S. 460.

verlaufende Venen, die nach rechts und links untereinander anastomosirende Zweige abgeben. Sie besteht aus zwei Zonen sclerificirter, rothgefärbter Zellen, die Zellen der einen Zone sind im Radialschnitte fast sphärisch, die andere wird aus zwei bis drei Schichten länglicher ovaler Zellen mit verdickten Wandungen gebildet. Das wenig consistente, käseartige, auf dem Schnitte glatte und marmorirte Gewebe des Embryo besteht aus polyedrischen Zellen mit verdickten Wandungen und von grüngelblicher Farbe, erfüllt von einer dünnen Schicht flüssigen Oeles und zum grössten Theile von einem Block einer festen, weissen, steifigen Masse, die mit Alkannatinctur sich gleichmässig rosa färbt, während die Oeltröpfchen sich kirschroth färben. In letzteren sind Aleuronkörner mit Jod nachweisbar, ausserdem zeigt dies Reagens auch das Vorhandensein flüssigen Amylums auf den Zellmembranen an. Die ganzen Samenkerne geben an Schwefelkohlenstoff 46,80 % eines sehr festen, an der freien Oberfläche warzigen, dunkelgelben Fettkörpers von 0,7934 spec. Gew., der 95 % verseifbare Fette und 61,86 % Stearin enthält ab. Der Erstarrungspunkt der Fettsäuren liegt bei 60,8°, der des Stearins bei 68°, aus letzterem ist völlig reine Stearinsäure zu erhalten. Das Fett enthält ausser Stearin 12,65 % Oleïn und nur sehr geringe Mengen anderer unbestimmter Glyceride. Durch seinen ausserordentlich hohen Stearingehalt ist das Bonandjafett demjenigen einer ostafrikanischen Art derselben Gattung, *Allanblackia Stahlmanni* Engler, vielleicht an technischem Werthe überlegen. Letztere liefert die sogen. M'Kaoributter, deren sich die Eingeborenen von Usambara längst bedienen, die aber nach der Untersuchung von Heise (1895) nur 52,74 % Stearin (neben 42,90 % Oleïn) enthält. Es giebt noch eine dritte Allanblackia des tropischen Afrika, die 1876 von Hua beschriebene *A. Sacleuxii* von Zanzibar, welche ebenfalls ein sehr festes Fett liefert. Das Fett wird als Kanyébutter bezeichnet und ist nicht mit der westafrikanischen Kanyabutter zu verwechseln, die von der ebenfalls zu den Guttiferen gehörigen Pentadesma butyracea stammt. Nach einer früheren Analyse Heckels (1893) ist diese westafrikanische Pflanzenbutter noch stearinreicher, da sie 81,65 % Stearinsäure und 18,35 % Oleïnsäure liefert.

Jasminaceae.

Extraction und Synthese des riechenden Princips der Jasminblüthe; von Albert Verley[1]). Das riechende Princip der Jasminblüthe, welches durch Destillation mit Wasserdampf nicht gewonnen werden kann, erhielt Verf. auf dem Wege der „enfleurage a froid". Die zuerst dargestellte Jasminpomade wurde mit Vaselinöl erschöpft und dieses mit Aceton extrahirt. Beim Verdampfen des letzteren im Vacuum blieben 40 g eines ziemlich leichtflüssigen, klaren, rothen Oeles zurück, das einen ausserordent-

1) Compt. rend. 128. 314.

lich intensiven Jasmingeruch besass. Bei der Destillation unter 15 mm Druck gingen von 35 g dieses Oeles 19 g zwischen 70 und 180° über, die bei weiterer fractionirter Destillation unter 12 mm Druck in der Hauptmenge (11 g) bei 100—101° überdestillirten. Diese Fraction ist ein leichtflüssiges, schwach gelb gefärbtes Oel von unvergleichlich kräftigem Jasmingeruch und einem spec. Gew. von 1,1292 bei 0°. Die Analyse ergab Werthe, die annähernd auf die Formel $C_9H_{10}O_2$ stimmten; wahrscheinlich lag ein Gemisch mit 10% Linalol vor. Die Substanz addirt nur wenig Brom, wird durch KOH in der Kälte nicht angegriffen und ist weder ein Aldehyd, noch ein Keton. Bei der Oxydation mit Chromsäure entstand Formaldehyd, Benzaldehyd und Benzoësäure. Beim Erhitzen von 2 g der Substanz, die vom Verf. „Jasmal" genannt wurde, mit 100 g einer wässerigen, 1%igen Oxalsäurelösung während einiger Stunden am Rückflusskühler entstand Phenylglycol: $C_6H_5—CHOH—CH_2OH$ vom Schmelzpunkt 63°, das bei der Einwirkung von 25%iger H_2SO_4 den charakteristischen Geruch der Hyacinthe, des Phenylacetaldehyds entwickelte. Die Synthese des Riechstoffes der Jasminblüthe bestätigte, dass das Jasmal das Methylenacetal des Phenylglycols

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH — O \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\; \rangle CH_2 \\ \quad CH_2—O \end{array}$$

ist. Zur Ausführung der Synthese des Jasmals wurden 50 g Phenylglycol, 300 g Wasser, 125 g H_2SO_4 und 100 g Formaldehyd kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildet sich dabei ein Oel, welches nach der Rectification im Vacuum unter 12 mm Druck bei 101°, bei gewöhnlichem Druck bei 218° siedet. Spec. Gew. = 1,1334 bei 0°, n [D] = 1,519. Das Oel besitzt den charakteristischen Geruch des Jasmins und zeigt das chemische Verhalten des natürlichen Jasmals. Ersetzt man den Formaldehyd durch einen homologen Aldehyd der Fettreihe, so verläuft die Reaction noch glatter. Dargestellt wurden auf diese Weise das Aethyliden- und Amylidenacetal des Phenylglycols, die analoge Eigenschaften besitzen. Verf. hat ausserdem die Synthese des Benzylidenacetals des Glycols, dessen Constitutionsformel:

$$C_6H_5—CH\langle\begin{array}{l} O—CH_2 \\ \quad\;\; | \\ O—CH_2 \end{array}$$

der des Jasmals sehr ähnlich ist, nach dem Verfahren Fischers ausgeführt und erhielt dabei ein bei 140° siedendes Oel von einem an Benzaldehyd erinnernden Geruch.

Die Bestandtheile des Jasminriechstoffes sind nach einer Mittheilung von A. Hesse[1]) folgende:

Jasmon $C_{11}H_{16}O$	3,0 %
Indol, C_8H_7N	2,5 „
Anthranilsäuremethylester, $C_8H_9NO_2$	0,5 „

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, S. 2619.

Benzylacetat $C_9H_{10}O_2$	65,0 %
Linalylacetat $C_{12}H_{20}O_2$	7,5 „
Benzylalkohol, C_7H_8O	6,0 „
Linalool, $C_{10}H_{18}O$	15,5 „

Es sind demnach nicht immer die Terpenderivate mit 10 Kohlenstoffatomen, welche den Werth und Charakter eines ätherischen Oeles ausmachen.

Iridaceae.

Iridin oder Irisin ist, wie L. Oough[1]) ausführt, das Resinoïd der Wurzeln und Rhizome von *Iris versicolor*, einer in Canada häufig vorkommenden Art. Das frisch gesammelte Rhizom ist gelblichbraun, die centrale Schicht ist am Rindengewebe durch eine deutliche Zone getrennt. Das frische Rhizom enthält ebenso wie die Wurzeln einen scharfen Saft und ist von ekelerregendem Geschmack. Der ausgepresste Saft der Blätter wirkt brechenerregend und abführend und verursacht grosse Mattigkeit. In der Eingeborenenmedicin spielt die Pflanze eine grosse Rolle. Ausser dem Resinoïd, dem die Pflanze wahrscheinlich ihre Wirksamkeit verdankt, enthält das Rhizom noch Gummi, Stärke, Gerbstoff und ein Alkaloïd, welches durch Behandeln des alkoholischen Extracts mit Essigsäure und nachheriges Reinigen erhalten werden kann. Coe beschreibt das Iridin als ein in trockenem Zustande crèmefarbenes Pulver von knoblauchartigem Geruch und Geschmack, während Martindale sagt: „Das pulverförmige Extract ist dunkelbraun, ekelerregend und bitter“. Nach Rutherford besitzt das Iridin stimulirende Eigenschaften für die Leber, andere Autoren halten es für ein weniger wirksames Cholagogum und Irritans, als Podophyllin, aber für ein stärkeres Purgans, als Enonymin und empfehlen das Mittel als Katharticum, Diureticum, Alterativum, Silagogum und Anthelminticum. Im Brit. med. Journ. wird es zur Beförderung der Entfernung von Gallensteinen empfohlen, vierzehn Tage lang jeden Abend 1 g zu nehmen. Auch wird es gegen die von Malaria herrührende Gelbsucht empfohlen. Der Name „Iridin“ ist auch einem Glykosid aus *Isis florentina* gegeben worden. Das Resinoïd Iridin wird gewonnen, indem man grobgepulverte Wurzel mit Spiritus macerirt und mit demselben Menstruum bis zur Erschöpfung extrahirt. Nach Wiedergewinnung des Alkohols durch Destillation bleibt das Iridin als pulverförmige Masse zurück, welche man in einem warmen Luftstrome trocknet und sogleich zu einem feinen Pulver reducirt, welches nicht hygroskopisch ist. Es ist dunkel schokoladenfarben, von eigenthümlichem, etwas angenehmem Geruche. Die Ausbeute beträgt 25 %.

Juglandaceae.

Blattflecken des Wallnussbaumes. Die Ursache derselben ist

1) Chem. and Drugg. 28. I. 99.

nach H. Boltshauser[1]) ein bis jetzt nirgends verzeichneter, zu Ascochyta gehörender Pilz, der A. Juglandis genannt werden dürfte. Die Blattflecken sind bei 1 mm bis fast 1 cm Durchmesser meist rundlich, dürr, innen graubraun gefärbt, aussen von einem dunklen, manchmal etwas gezahnten Rande umgeben. Auf ihrer Oberseite sind mit der Lupe zahlreiche hellere Punkte, die Mündungen der Perithecien eines Pilzes zu bemerken. Diese sind bei etwa 0,080 mm Durchmesser kugelig, vollständig eingesenkt und daraus treten in weisslichen Schleimranken die zahlreichen Sporen heraus, welche oblong, zweizellig, oft in der Mitte etwas eingeschnürt und 0,010 bis 0,013 mm lang und 0,004 bis 0,005 mm breit sind. Der Schaden an Wallnussbäumen ist nicht unbedeutend.

Labiatae.

Betonica officinalis. Der wässerige Auszug enthält nach G. Beck[2]) 0,01 % Alkaloïd, ferner Aepfel-, Citronen-, Oxal-, Gerbsäure, Gummi, inactiven Zucker und Harz.

Ueber Mentha piperita machte H. Frickhinger[3]) auf der Versammlung des Apothekergremiums von Schwaben und Neuburg interessante, botanische Mittheilungen und stellte auf Grund eigener Versuche fest, dass die Bezeichnung Mentha piperita weder als Collektivname der Gattung Mentha überhaupt, noch als eine Varietät von Mentha viridis bezw. Mentha silvestris, sondern als eine besondere reine Art aufzufassen ist, welche in Deutschland nur desshalb nicht zur Samenbildung gelangt, weil gewisse Nebenumstände fehlen, vielleicht auch das betreffende Insekt, welches in England die Befruchtung bewerkstelligt.

Die Cultur der Japanischen Pfefferminze, sowie die Ernte und die Bereitung des Oeles wurde im Chemist and Druggist[4]) beschrieben und durch geographische und andere Abbildungen erläutert. Hiernach ist die Cultur in den letzten 20 Jahren enorm angewachsen und zwar infolge des erhöhten Verbrauches des Oeles in der Parfümerie- und Confitürenindustrie. Das grösste Centrum der Cultur ist die Provinz Uzen; es wird daselbst mehr Pfefferminzöl producirt, als in den übrigen neun Pfefferminzprovinzen zusammen. Im Jahre 1886 kamen aus Uzen 160000 engl. Pfund Oel. Uzen ist der nördlichste Theil von Hondo, der grössten der japanischen Inseln. Nächst Uzen kommt Bingo in Betracht, im äussersten Westen gelegen, dann folgen Bitchin und Bizin, endlich Jesso. Mehr als die Hälfte alles in Japan erzeugten Oeles gelangt zum Versandt. Im Jahre 1897 wurde infolge der niedrigen Oelpreise die Cultur bedeutend eingeschränkt, im vorigen Jahre indessen wieder erweitert. Die erste der Abbildungen zeigt ein Pfefferminzfeld, welches sich von einer Cultur in Amerika

1) Centralbl. f. Bacteriolog. etc. II. 1899, S. 464.
2) Farm. Journ. 1899. 193. 3) Südd. Apoth.-Ztg. 1899.
4) Chem. and Drugg. 1899, 28. Jan.

oder Mitcham kaum unterscheidet. Es finden in Japan aber jährlich drei Ernten statt, eine im Juli, die zweite im September und October und die dritte im November. Die Pflanzen werden mit der Sichel geschnitten und so schnell wie möglich in den Destillationsraum gebracht Die Methode des Destillirens ist in den letzten Jahren zwar nicht unwesentlich vervollkommnet worden, ist indessen noch immer ziemlich roh. Das Destillirgefäss besteht aus einem eisernen Kessel, auf den eine hölzerne cylindrische Tonne mit einem falschen Boden aufgesetzt ist. In den Kessel giebt man Wasser, worauf man das Holzfass mit dem Kraute anfüllt und am Ende mit einem konischen Condensator versieht, dessen Spitze abwärts gerichtet ist. Das Condensirgefäss ist mit Wasser gefüllt, inwendig befindet sich unter der Spitze ein Gefäss, in welches das Destillat tropft und von wo es durch eine Röhre in einen Recipienten geleitet wird, welcher so eingerichtet ist, dass das Oel besonders abfliesst und das condensirte Wasser wieder in den Destillirapparat zurückfliesst.

Pharmacologische Untersuchungen des Poleyöles (von Mentha Pulegium L.) haben G. Martius[1]) veranlasst, sich über die zum Theil recht schädlichen Wirkungen desselben und seiner Hauptbestandtheile dahin zu äussern: Das Poleyöl ist, in den Thierkörper eingeführt, im Stande, schwere anatomische Veränderungen hervorzubringen, welche in fettiger Degeneration der Leber, der Nieren und des Herzens bestehen. Das Pulegon, ein im Poleyöl enthaltener Körper, bewirkt die gleichen Erscheinungen und ist als die Ursache der Wirkungen des Poleyöles anzusehen. Das Methylhexanon, ein niederes Homologes des Pulegons, welches sich beim Behandeln des letzteren mit Ameisensäure abspaltet, übt im Allgemeinen zwar ähnliche Wirkungen aus, aber es bestehen sowohl quantitative als graduelle Unterschiede. Falk's Warnung vor der therapeutischen Anwendung des Poleyöles, welches im Alterthum Anwendung gefunden hat und auch jetzt noch (in England) vielfach als Abortivum gebraucht wird, ist demnach vollkommen berechtigt. Aus gleichen Gründen ist vor dem Gebrauch des Pulegons zu warnen.

Lauraceae.

Vor mehreren Jahren erschienen im englischen Handel *falsche Cubeben,* welche giftige Eigenschaften in einem Falle, wo sie als Medicament dargereicht wurden, zeigten. Holmes hat die giftigen Cubeben als die Früchte einer Laurinee, *Tetranthera citrata* Nees (Litsaea citrata Bl., Tetranthera polyantha β citrata Wall.) erkannt, die vielleicht mit Daphnidium Cubeba Nees, von der man sie sonst ableitete, identisch ist. Die betreffende Laurinee ist in Java unter dem Namen Krangean, Kji-darûk und Lemon bekannt und namentlich in den Wäldern von Preanger sehr häufig. Alle

1) Arbtn. aus d. kaiserl. Gesundheitsamt XV, 3.

ihre Theile haben einen angenehmen Citronengeruch. Die Pflanze hat dünne, glatte Zweige, lanzettförmige, feinnervige, an beiden Enden zugespitzte, kurzgestielte, oben glänzende, unten mattgrüne Blätter und eine fünfblumige Blüthendolde mit einer aus zwei grösseren und zwei kleineren Blättern bestehenden Hülle. Die Blüthenstiele sind flaumig behaart; die Blumen sind polygamisch, die männlichen haben ein abortives Gynaecium, die weiblichen unvollkommene Stamina und eine scheibenförmige Narbe. Von den 9—10 Staubfäden sind drei mit zwei Drüsen versehen. Die Frucht ist eine Steinfrucht. Die aussen graubraune, innen schwarzbraune Stammrinde giebt beim Reiben oder Zerbrechen deutlichen Citronengeruch. Mikroskopisch zeigt sich das Periderm aus tafelförmigen, tangential gestreckten Zellen mit etwas braun gefärbten Wandungen gebildet. Die Rinde besteht aus dickwandigen Parenchymzellen, die häufig Stärkemehl enthalten, und hier und da zu einzelnen Gruppen vereinigten Steinzellen. Die Bastbündel sind theils isolirt, theils zu tangentialen Reihen vereinigt. Oelzellen finden sich reichlich. Nach einer chemischen Untersuchung von J. D. de Filippo[1]) enthält die Rinde das 1890 von Greshoff in verschiedenen Baumrinden entdeckte Alkaloïd Laurotetanin, das bei Fröschen Tetanus erzeugt, jedoch erst in relativ grossen Dosen tödtet. Dieses Alkaloïd entspricht der Formel $C_{19}H_{23}NO_5$ und giebt mit Jodäthyl Aethyllaurotetanin.

Ueber eine neue Kotorinde berichtete C. Hartwich[2]). Dieselbe stammt aus Brasilien. Sie unterscheidet sich von den aus Bolivia kommenden Rinden — abgesehen von anatomischen Merkmalen — durch ihre Bestandtheile: sie enthält nicht dem Kotoïn oder Parakotoïn ähnliche Stoffe, sondern ein Alkaloïd. Die neue Rinde stammt von einer Lauracee, Cryptocarya pretiosa, sie wird in Amerika unter dem Namen Casca pretiosa als Gewürz benutzt und findet auch medicinische Anwendung, indessen soll der Genuss leicht Schwindel verursachen.

Ueber Sassafras lagen drei Mittheilungen vor, zunächst eine historische Studie von J. U. Lloyd[3]), aus welcher hervorgeht, dass lange bevor an den Export anderer Drogen aus der neuen Welt gedacht wurde, bereits ganze Schiffsladungen von Sassafras aus Virginien nach Europa gelangten. Dem Mittel wurden bei seiner Entdeckung wunderbare Kräfte zugeschrieben, mit seiner Einführung sind daher die Namen der spanischen und französischen Eroberer, die in der Droge ein sehr werthvolles Landesproduct erblickten, unauslöschlich verbunden. Sassafras ist von Florida und Virginien bis Canada, westlich bis Kansas heimisch, auch in Brasilien kommt der Baum vor. Von Europäern gelangten im 16. Jahrhundert zuerst die Spanier und französischen Hugenotten zur Kenntniss des Baumes. Die erste Beschreibung rührt

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1899. S. 307.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, S. 310.
3) Amer. Drugg. and Pharm. Record Vol. XXXIII 1898, No. 9.

von dem spanischen Arzte Nicolaus Monardes vom Jahre 1574 her, welcher zugleich angiebt, dass das Holz gegen Fieber und alle Leiden, die von schlechter Luft und schlechtem Trinkwasser herrühren, gebraucht wird. Clusius stellte später fest, dass am wirksamsten die Wurzel sei, während in zweiter Stelle das Holz der Aeste, zuletzt das des Stammes komme, die Rinde aber noch werthvoller sei als das Holz. Bei den Indianern hiess der Baum „Pavane“, der Name „Sassafras“ stammt von den französischen Ansiedlern. Allezeit ist Sassafras später der Gegenstand eifrigen Studiums gewesen, doch kann hier auf die interessanten Angaben nicht weiter eingegangen werden. Nur soviel sei noch erwähnt, dass die Droge auch eine Zeit hindurch als Mittel zum Trinkbarmachen des Meerwassers galt und dass manchen Expeditionen, welche zur Befrachtung von Schiffen mit Sassafras ausgingen, werthvolle geographische Entdeckungen zu verdanken sind. Die systematische Zugehörigkeit der Pflanze war Jahrhunderte lang unbekannt; Linné theilte sie dem Genus Laurus zu und nannte sie Laurus Sassafras; in der neusten Ausgabe des Deutschen Arzneibuchs wird sie nach Nees von Esenbeck Sassafras officinalis genannt, während die U. S. Pharmakopöe 1890 den Namen Sassafras variifolium (Salisbury) O. Kunze adoptirt hat. Officinell sind von der Pflanze Holz mit oder ohne Rinde, Wurzelholz und Oel. Die Hauptmenge des Oels wird in den Vereinigten Staaten erzeugt und zwar in Virginien, Nord-Carolina, New-Jersey und Pennsylvania, wo das Oel sowohl in der Hausindustrie wie im grossen gewonnen wird. Der Hauptmarkt war bisher Baltimore, scheint aber neuerdings New-York zu werden. Die Wurzeln werden mit Maschinen zerkleinert, die Destillation geschieht mit Hülfe von Dampf. Der Verf. stellt schliesslich fest, dass der Baum im lebenden Zustande keinen Duft von sich giebt. Er erzählt, dass Sassafras auf dem ausgesogensten Boden wachse und ein Stück Landes, sobald es als „zu arm, um Sassafras zu erzeugen“, bezeichnet wird, weiter nicht beachtenswerth erscheint. Seinen eigenen Erfahrungen zufolge eignet sich Sassafras gut zum Getränk als Familienthee. Die Kentuckier unterscheiden nach der Farbe der Rinde rothen und weissen Sassafras-Thee; der weisse schmeckt nicht so aromatisch und bitter, wie der rothe. Eine Wiedergabe der vielseitigen medicinischen Verwendungen der Droge beschliesst den interessanten Artikel.

Die zweite Mittheilung über Sassafras behandelt die „Pharmacie“ der Droge und stammt von C. Dickmann[1]). Hiernach hat die Rinde der Wurzel in der Pharm. U. S. Aufnahme gefunden; sie besteht getrocknet aus kleinen, unregelmässigen, rothbraunen, zerbrechlichen Stücken mit kurzem, korkigem, hellem Bruch; frisch ist sie fast ganz weiss, doch beginnt sie sofort nach dem Sammeln zu dunkeln. Sie besitzt angenehmen Geruch und süssen, aromatischen und etwas adstringirenden Geschmack. Sie

1) Amer. Drugg. and Pharm. Record Vol. XXXIII, 1898. S. 259.

dient u. a. zur Herstellung von Fluidextracten, Tinctur und Syrup. Auch Dickmann beschäftigt sich sehr eingehend mit der medicinischen Verwendung der Droge, die in der neuen Welt in grossem Ansehen steht. — Auch das Mark ist in Amerika officinell; es besteht aus cylindrischen, häufig gebogenen, geruchlosen Stücken und wird vorzugsweise zur Herstellung eines Schleimes benutzt, den man besonders gegen Augenleiden, sowie gegen innere entzündliche Zustände anwendet. Mark und Blätter dienen zusammen auch als Verdickungsmittel von Suppen, das Mark allein bildet einen Bestandtheil der berühmten Gumbosuppe der Kreolen. Die U. S. Ph. lässt aus dem Marke einen Schleim herstellen. Die Blätter für sich allein dienen in Südamerika vielfach als Ersatz für Gummi arabicum, Leinsamen etc., auch wurde früher aus ihnen vielfach ein gegohrenes Getränk hergestellt.

Mit den chemischen Bestandtheilen von Sassafras beschäftigte sich Kleber[1]). Er stellt fest, dass die bisherigen Untersuchungen sich fast ausschliesslich auf das Oel beschränkten, nur der rothe Farbstoff der frischen Wurzeln, das „Sassafrid“ ist ausserdem noch untersucht worden. Das *Sassafrasöl* des Handels entstammt fast allein der Wurzelrinde, Holz und Stammrinde enthalten davon nur Spuren, jedenfalls weniger als 1 %, während die Wurzelrinde 6—9 % ausgiebt. Das Oel ist, frisch destillirt, farblos, später wird es gelb bis braun. Spec. Gew. 1,07—1,08, Drehung + 2 bis + 4°, je höher das spec. Gew., desto geringer die Rechtsdrehung. In den kalten Wintermonaten scheidet sich häufig krystallisirendes Safrol vom spec. Gew. 1,108 aus, das sich schwer wieder löst, daher erscheinen in jedem Frühjahr Oele von abnormen spec. Gew. im Handel. Die Safrolprismen erreichen häufig eine Länge von mehr als einem Fuss und einen Durchmesser von mehr als einem Zoll. Reines Safrol ist optisch inactiv und farblos; es schmilzt bei 8° C. und siedet bei 232°, es besitzt einen angenehmen Sassafrasgeruch und die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$; es ist der Methyläther des Allyl-Pyrokatechins. Beim Oxydiren giebt es u. a. das wohlriechende Piperonal oder Heliotropin, bei stärkerer Oxydation Piperonylsäure. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Iso-Safrol, das beim Oxydiren eine noch bessere Ausbeute an Piperonal liefert als das Safrol und aus diesem Grunde zur Basis der technischen Heliotropindarstellung dient. Der vom Safrol befreite Theil des Oels besteht aus Pinen, etwas Phellandren, D-Kampfer, Eugenol und Kadinen. Das Sassafrasöl ähnelt hinsichtlich seiner qualitativen Zusammensetzung auffallend dem Oele des Kampherbaumes, daher ist das letztere bisweilen als Ausgangsmaterial für Substitutionen des Sassafrasöles benutzt worden. So kommen Sassafrasöle in den Handel, die ausschliesslich aus Fractionen des Campheröles bestehen und in der Seifenfabrikation als Parfüm ausgedehnte Ver-

1) Amer. Drugg. and Pharm. Record Vol. XXXIII, 1898. S. 294.

wendung finden. Für medicinische Zwecke wünscht der Verf. nur reines Safrol verwendet zu wissen.

Das *Oel der Sassafras-Blätter* kommt im Handel nicht vor; es ist in den frischen Blättern nur bis zu 0,028 % enthalten, und besitzt daher nur wissenschaftliches Interesse. Im frischen Zustande ist es grünlichgelb, später wird es röthlichbraun; spec. Gew. 0,872, Drehung + 6,25°. Der Geruch ist sehr angenehm, citronen- und citronellölartig. Es besteht zum grossen Theil aus Citral und Geraniol. Ausserdem enthält es noch geringe Mengen von Linalool, Pinen und Phellandren, sowie etwas Kadinen und eine bei 58° C. schmelzende, paraffinähnliche Substanz. Es ist von Interesse, dass die Pflanze in ihren verschiedenen Theilen Oele von so fundamentalen Verschiedenheiten ausbildet, wie die genannten.

Lichenes.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der *Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile* brachte O. Hesse[1]). Ausführlicher auf den Inhalt der 100 Seiten starken Abhandlung einzugehen, verbietet der Raum dieses Berichtes. Es genüge desshalb eine Aufzählung der bis jetzt von Hesse und anderen Forschern erhaltenen Flechtenstoffe: Atralinsäure in Lecanora atra var. panormitata; Atranorin (Atranorsäure) in sehr vielen Flechten; Barbatin in Usnea ceratina; Barbatinsäure in Usnea barbata und U. longissima: die verschiedenen Formen von Usnea barbata auf javanischen und ostindischen Chinarinden enthielten jedoch keine Barbatinsäure; Betaërythrin in einer Roccellaart; Blastenin in Blastenia arenaria; Calycin in Lepra candelaris und verschiedenen anderen Flechten; Caperatsäure in Parmelia caperata; Caperidin und Caperin in auf Eichen gewachsener Parmelia caperata; Caprarsäure in Parm. caperata und anderen Parmeliaarten; Carbousninsäure in Usnea barbata auf südamerikanischen Chinarinden. Als Säuren aus Flechten sind noch zu erwähnen: Cetrarsäure, Chrysocetrarsäure, Dipulvinsäure, Divaricatsäure, Erverninsäure, Ervernsäure, Gyrophorsäure, Hämatominsäure, Icmadophilasäure, Lecanorsäure, Leprarsäure, Lichesterinsäure, Oxypulvinsäure, Oxyroccellsäure, Parellsäure, Patellarsäure, Physodsäure, Pleopsidsäure, Protocetrarsäure, Pulverarsäure, Ramalsäure, Rangiformsäure, Rhizocarp- und Rhizocarpinsäure, Roccellsäure, Salazinsäure, Solorinsäure, Spaerophorinsäure, Stereocaulsäure, Thamnolsäure, Thiophansäure, Umbilicarsäure, Usnetinsäure, Usninsäure, Ventosarsäure und Vulpinsäure. Dieser grossen Reihe von Säuren, von denen viele nur in einer Flechtenart angetroffen wurden, andere, wie z. B. Usninsäure recht verbreitet vorkommen, schliesst sich eine Menge anderer Stoffe an, von denen noch erwähnt werden mögen: Ceratophyllin, Erythrin, Everniin, Fragilin, Latebrid, Lecanorol, Leprarin, Lichenin,

---

1) Journ. pract. Chem. 1898, 58, 465.

Nephrin, Nephromin, Perlatin, Physcion, Physodin, Pikrolichenin, Placodin, Pulverin, Roccellinin, Sordidin, Sphaerophorin, Usnarin, Variolarin und Zeorin.

Zur Kenntnis der Flechtenstoffe. Aus der sehr umfangreichen Arbeit von W. Zopf[1]) sollen nur die Hauptergebnisse erwähnt werden. — Das vom Verf. früher beschriebene, aus Sticta aurea isolirte, sog. Stictaurin, ein orangerother Körper, hat sich als ein Pulvinsäurederivat erwiesen. — Die von Hesse aus Parmelia caperata gewonnene Caperatsäure hat Z. noch aus einer anderen Parmaliacee und auch aus einer Lecidee erhalten. — Lichesterinsäure, bisher nur im officinellen isländischen Moos beobachtet, findet sich auch in dem nahe verwandten Platisma cucullatum. — Usnin-, Barbatin- und Lecanorsäure wurden ebenfalls an verschiedenen, bisher noch unbekannten Orten aufgefunden. — Glomelliferin, ein neuer farbloser, krystallinischer Körper, wurde in Parmelia glomellifera aufgefunden. — Die als äusserst verbreiteter Flechtenstoff nachgewiesene Atranorsäure wurde bis jetzt in 45 verschiedenen Flechtenarten aufgefunden.

Liliaceae.

Aloë. Die ausschliessliche Zulassung der Kap-Aloë im Arzneibuche, die von verschiedenen Seiten bemängelt und zu Gunsten der Barbados-Aloë als abänderungsbedürftig bezeichnet wurde, erscheint Gehe & Co[2]) für die Zukunft empfehlenswerth. Wenn es auch keinem Zweifel unterliegen mag, dass die Westindische (Barbados-) Aloë in der Wirkung der Kap-Aloë gleichsteht, ja wegen ihres grösseren Aloïngehaltes vielleicht ihr vorzuziehen ist, so spricht doch die Praxis für die Beibehaltung der Kap-Aloë, da sie regelmässig und in stets ausreichender Menge im Handel erhältlich ist, was bei Barbados-Aloë nicht immer der Fall ist. (Kap-Aloë war während der letzten 40 Jahre nur einmal knapp, Barbados-Aloë zu wiederholten Malen, ja fast fehlend.) Bei der Aufnahme beider Sorten kann sich in der Praxis des Apothekers die verschiedene äussere Beschaffenheit und die der daraus bereiteten Tinctur störend bemerkbar machen und zu Schwierigkeiten mit dem Publikum führen. Hinsichtlich der Fassung der Reinheitsanforderungen ist zu bemerken, dass eine Lösung der Aloë in 5 Theilen Weingeist in der Kälte nicht völlig klar bleibt. Es setzt sich ein geringer flockiger Bodensatz ab; man müsste daher richtiger sagen: „Eine Lösung in 5 Theilen Weingeist trübt sich auch in der Kälte nur wenig.“

Eine neue Aloësorte ist die zuerst von Holmes[3]) beschriebene *Ugandaaloë,* von der allerdings bis jetzt erst 800 Pfd. in England eingeführt zu sein scheinen. Die Waare ist als Crownaloë bezeichnet und als absolut rein garantirt. Ein Theil ist in sehr

1) Lieb. Annal. Chem. 1899. 282. 2) Handelsber. 1899. April.
3) Pharm. Journ. 1899. March 11, S. 230.

feinem Pulver oder in kleinen Körnern, andere bilden kleine Stücke (Chips), noch andere sind in Backsteinform (Bricks). Diese Bricks sind von leberbrauner Farbe, aussen mit bräunlich orangefarbenem Pulver bestäubt, auf der Oberfläche sind zahlreiche schräge Risse vorhanden. Der Querbruch ist harzig, in reflectirtem Lichte goldglänzend, infolge grosser Mengen kleiner Risse, die nur mit einer starken Lupe erkennbar sind. Splitter sind durchscheinend wie bei Socotora und der besten Zanzibaraloë, haben aber nicht die letzterer eigenthümliche granatrothe Farbe. Der Geruch hält die Mitte zwischen Kap- und Socotoraaloë, der Geschmack ist aromatisch, aber sehr bitter. Das Pulver giebt mit concentrirter Salpetersäure zuerst eine braune Lösung, die allmählich schmutzigbraungelb und später dunkelgrün wird. Unter dem Microskope zeigen sich bei Untersuchung in Wasser oder Spiritus keine Krystalle, nur in Nelkenöl treten sehr kleine Krystalle hervor. Hiernach steht Ugandaaloë der Kapaloë nahe, wogegen die neue Sorte von Natalaloë sich durch das Nichtauftreten karmoisinrother Farbe mit Salpetersäure und von Aloë hepatica durch die nicht krystallinische Structur unterscheidet. Nach Naylor und Bryant[1]) geben die grösseren und kleineren Stücke 0,919 % mineralische Stoffe und 5,9—6,16 % Aloïn (gute Kapaloë giebt 6,5 % Aloïn und 0,5 unorganische Substanz). Wässeriges Extract wurde aus Ugandaaloë 80,3, aus Kapaloë 85,4 % erhalten. Die neue Aloë hat rasch Käufer gefunden; der Centner wurde mit 5 Pfd. St. bezahlt.

Zur Anwendbarkeit und Erklärung der wichtigsten Aloëreactionen. Angeregt durch die Arbeiten Tschirch's und seiner Schüler über die Chemie der Abführmittel, in Verfolg deren Tschirch erklärte, dass er es für wichtiger halte, bekannte Reactionen zu erklären, als neue zu suchen, hat es K. Heuberger[2]) unternommen, einige der wichtigsten Aloëreactionen zu prüfen, um festzustellen, mit welchen Aloësorten diese Reactionen eintreten, welche Körper die Reactionen bedingen und ob überhaupt eine Reaction auf alle Aloësorten anwendbar ist. Verf. fand dabei, dass die Borntraeger'sche Reaction in erster Linie von den Leberaloësorten am schärfsten gegeben wird. Die Natalsorten geben sie gar nicht, Cap-, Zanzibar-, Uganda- und Socotoraaloë weniger deutlich. Bedingt wird die Reaction nur von den in den Aloësorten frei enthaltenen Emodin, die reinen Aloïne gaben sie gar nicht, die unreinen Aloïne verhielten sich den betreffenden Drogen entsprechend.

Die Klunge'schen Reactionen. I. Cuproaloïnreaction: Bei Nataloïn tritt die Gelbfärbung äusserst schwach, bei Natalaloë überhaupt nicht ein. Dagegen färbt sich die Socaloïn- und die Socotoraaloëlösung stark gelb. Die mit Kupfersulfat versetzten Lösungen von Barbados- und Curaçaoaloë werden nach 24 Stunden

1) Pharm. Journ. 1899. 296.
2) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, No. 47.

an der Luft hellrothbraun, die Barbaloïnlösung hingegen schon nach 2—4 Stunden. Versuche mit den Aloïnen lehren, dass diese Reaction von den Aloïnen bedingt wird. Aloë-Emodinlösungen geben die Reaction nicht. — II. Halogenidreaction (Cuprobarbaloïnreaction): Die Reaction tritt sehr schön bei Barbados- und bei Curaçaoaloë ein und ebenso bei Barbaloïn. Natalaloë giebt nur beim Erwärmen Rothfärbung; Zusatz von Alkohol verhindert deren Eintreten. Die Reaction gelingt nicht mit Aloëemodin; sie ist eine Barbaloïnreaction und bietet ein gutes Unterscheidungsmittel zwischen der Barbadosaloë und den übrigen Aloësorten. — III. Die Cyanreaction mit blausäurehaltigem Wasser gelingt nur bei Barbados- und Curaçaoaloë; bei Uganda tritt nur eine sehr schwache Rosafärbung ein. Da von den Aloïnen nur Barbaloïn die Reaction deutlich giebt (Capaloïn sehr undeutlich), Aloë-Emodin sich negativ verhält, so muss wohl auch hier die Reaction auf das Barbaloïn zurückgeführt werden. Immerhin verhielt sich (wenigstens unreines) Capaloïn entfernt ähnlich. — IV. Jodsäurereaction: Barbados- und Curaçaoaloë und ebenso Barbaloïnlösung werden stark roth und bald nachher orange. Die Capsorten geben die Reaction weniger schön, verhalten sich eher wie die Socotorasorten, die die Reaction nicht geben. Die Reaction wird also auch hier von den Aloïnen bedingt. Allein sie bietet kein gutes Unterscheidungsmittel der Aloësorten.

Die Stoedersche Reaction beschreibt ihr Autor wie folgt: „Reibt man Aloë mit etwas kaltem Wasser an, verdünnt hierauf mit etwas Wasser bis zur schwachen Gelbfärbung und giebt einige Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu, so entsteht eine canariengelbe Farbe, die in Kirschroth übergeht, wenn man blausäurehaltiges Wasser hinzufügt.“ Capaloë wird nach Heuberger hierbei nicht kirschroth, wie Barbadosaloë, sondern schwach rothviolett; die Auszüge von Natal und Moscha färben sich leicht orange.

Die Histedt'schen Reactionen[1]) treten nur beim Nataloïn und der Natalaloë ein, nicht bei den anderen. Es sind Oxydationserscheinungen des Nataloïns. Die Schonteten'sche Reaction[2]) wird von Barbaloïn, Capaloïn und Socaloïn hervorgerufen; bei Nataloïn tritt sie nicht ein. Die H. Meyer'sche Reaction[3]) ist nur zum Nachweis von Natalaloë brauchbar, da sie von Nataloïn bedingt wird. Auch die Kremel'sche Chrysaminsäurereaction[4]) kann zur Unterscheidung von Natalaloë von allen übrigen Sorten dienen, da sie bei dieser nicht auftritt, weil nur Barbaloïn, Socaloïn und Capaloïn beim Behandeln mit conc. Salpetersäure Chrysaminsäure liefern. Ebenso sind die Reactionen von Lèger lediglich als Charakteristica für Nataloïn bezw. Natalaloë anzusehen. Man kann also mit Bestimmtheit annehmen, dass es eine allen Aloësorten zukommende Reaction nicht giebt. Es beruht dies

---

1) Arch. d. Pharm. 1872. 15. 2) Helfenbg. Ann. 1886/95. 8.
3) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm. Bd. XXVIII. 188.
4) Helfenbg. Annal. 1886/95. 8.

darauf, dass das Nataloïn eine von den übrigen Aloïnen ganz abweichende Zusammensetzung besitzt, z. B. weder Oxymethylanthrachinone abspaltet, noch Chrysaminsäure liefert. Am besten erlauben die Klunge'schen Reactionen, besonders die Halogenid- und Cyanreaction, eine Unterscheidung der Aloësorten. Aber auch die Borntraeger'sche Reaction lässt besonders bei Anwendung von Aether die jetzt im Handel befindlichen Aloësorten unterscheiden, wie Tschirch[1]) erst unlängst gezeigt hat.

Aloïn aus Cap-Aloë scheidet Stoeder[2]) auf folgende Weise ab: 100 g Cap-Aloë werden in 500 cc dest. Wasser, das mit 2 % Schwefelsäure versetzt ist, gelöst, worauf man die Lösung in eine Schaale kolirt, welche 500 cc Wasser enthält. Nach 24 Stunden wird die helle Lösung, welche harzfrei ist und keine Emodin-Reaction giebt, im Vacuum bis auf ca. 120 g eingedunstet und zur Krystallisation an einen kühlen Ort bei Seite gestellt. Nach ca. einer Woche beginnen sich Krystalle abzuscheiden, doch kann in der Regel erst nach drei Monaten eine belangreiche Menge derselben gesammelt werden. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Aloïn in gelben, rosettenförmig gruppirten Nadeln erhalten, in einer Ausbeute von 3,8 %. Die Nadeln enthielten 6,14 % Feuchtigkeit und ergaben die durch Elementaranalyse festgestellte Formel $C_{48}H_{53}O_{23} + 3H_2O$. Die berechnete empirische Formel kommt der von Tilden für Socaloïn aufgestellten, nämlich $C_{16}H_{17}O_7$ sehr nahe. Der Schmelzpunkt lag zwischen 119 und 121°, die Löslichkeit in Wasser wurde zu 1 : 116, die im wasserfreien Aether zu 1 : 1672 gefunden. Die wässerige Lösung giebt, wenn man sie mit dem Reagens einige Zeit stehen lässt oder erwärmt, sehr deutlich die Borntraegersche Reaction, nicht so die ätherische Lösung. Dieselbe Verschiedenheit zeigte sich auch bei dem vom Verf. abgeschiedenen Curaçao-Aloïn und beweist recht deutlich die hydrolytische Abspaltung vom Emodin bei Gegenwart von Wasser. Beide Aloïnsorten unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure, womit Cap-Aloïn gelb, Curaçao-Aloïn roth gefärbt wird, während die vom Verf. näher untersuchte Klungesche Reaction bei Cap-Aloïn mit rothvioletter Farbe zum Vorschein kam, bei Curaçao-Aloïn aber nicht zu sehen war. Das bei obiger Aloïnabscheidung gesammelte Harz wird nach Abwaschen mit Aether in Alkohol gelöst, worauf man diese Lösung in 500 cc Wasser giesst, um darin durch Ausschütteln mit Benzol das übergeführte Emodin zu bestimmen, was aber unausführbar zu sein schien, da selbst nach vier Wochen täglichen Schüttelns noch Emodin in das Benzol überging, was ohne Zweifel der hydrolytischen Spaltung noch anwesenden Aloïns zugeschrieben werden muss. Auch in dem so gereinigten Harz wurde nach Anreiben mit Wasser im Filtrat noch Emodin ermittelt. Die Behauptung Tschirchs, dass Cap-Aloë die Klungesche Reaction nicht giebt,

1) Pharm. Ztg. 1899, No. 77.
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. etc. XI. 1899, No. 2.

kann Verf. nicht bestätigen. Er erhielt vielmehr die Reaction, wenn er Cap-Aloë, die die Reaction von Baubridge und Manns giebt, indem ein Splitter mit starker Salpetersäure eine grünbraune Farbe annimmt, die bei allen anderen Aloësorten dunkelroth ist, mit etwas Wasser anreibt und diese Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung mit Wasser verdünnt, worauf einige Tropfen Kupfersulfatlösung eine canariengelbe Farbe geben, die nach Zufügen von blausäurehaltigem Wasser im Ueberschuss in kirschroth übergeht. Die so ausgeführte Reaction ist in der That zur Unterscheidung von Aloë gegenüber Frangula-, Senna- und Rheumbestandtheilen brauchbar.

Zur Chemie des Aloïns lieferte Oesterle[1]) einen Beitrag, in welchem auf frühere Arbeiten von Rochleder und die vorjährige Veröffentlichung von Tschirch und Pedersen[2]) über Aloë Bezug genommen wird. Verf. fasst die Ergebnisse seiner Untersuchungen dahin zusammen: Durch Einwirkung von Salzsäure auf Aloïn in alkoholischer Lösung wird Aloëemodin gebildet. Zuckerabspaltung konnte hierbei nicht beobachtet werden. Der Körper, den Rochleder als mit Rottlerin identisch angesehen hat, ist Aloëemodin. Bei der Oxydation des Aloïns mit Chromsäuregemisch wurde unter anderem ein gut krystallisirender Körper isolirt, der seiner Zusammensetzung nach jedenfalls nicht zu den Tetraoxymethylantrachinonen gehört und vom Verf. Alochrysin genannt wurde.

In *Natalaloë* hat A. Leger[3]) ein von ihm als *Homonataloïn* bezeichnetes Aloïn gefunden, das nach Entfernung der Aloëharze aus der Lösung des Rückstandes in Holzgeist in krystallinischen Kuchen erhalten wird und vom Nataloïn durch — CH_2 sich unterscheidet. Nataloïn hat die Formel $C_{16}H_{18}O_7$, Homonataloïn $C_{15}H_{16}O_7$. Beide Substanzen geben in Schwefelsäure gelöst mit Kaliumbichromat grüne, in Natronlauge gelöst mit Ammoniumpersulfat violette Färbung, wodurch sie sich von Barbaloïn unterscheiden. Der violette Farbstoff wird von Seide, aber nicht von Baumwolle fixirt.

Crocus. Die zur Werthbestimmung dieser Droge im Arzneibuch herangezogene Färbekraft des Safrans gab Caesar & Loretz in Folge einer eingelaufenen Reclamation Veranlassung, dieselbe eingehender zu erproben, wenn schon bei früheren Versuchen die von Caesar & Loretz geführten Qualitäten den auch in dieser Hinsicht daran gestellten Anforderungen weit überlegen befunden worden waren. Um der Erlangung verschiedener Resultate bei Ausführung der Prüfung des Safrans auf seine Färbekraft vorzubeugen, ist es zunächst nothwendig, mindestens 0,2 bis 0,3 g trockenen Safran mehrere Stunden mit Wasser zu maceriren, da bei einer geringeren Menge eine zuverlässige Durchschnittsprobe nicht erhalten werden kann. Caesar & Loretz macerirten in dieser

---

1) Arch. d. Pharm. 1899, No. 2. 2) vergl. dies. Ber. 1898, S. 149.
3) Compt. rend. 128, S. 1401.

Weise 0,3 g mit 300,0 g dest. Wasser mehrere Stunden und erhielten damit eine Lösung von 1:1000, d. h. jeder Cubikcentimeter enthielt das Lösliche von 1 mg Crocus oder $^1/_{10}$ cc enthielt $^1/_{10}$ mg = 0,0001 g. Von dieser Lösung genügte $^1/_{10}$ cc um 100 cc Wasser deutlich zu färben, und zwar bei Crocus elect. Ia ohne die blassgelben Griffel etwas stärker als bei naturell Ia; die hierbei erreichte Verdünnung war also 0,0001:100,0 oder 1:1000,000. Das D. A.-B. III verlangt dagegen nur, dass 1 Th. Safran mit 100,000 Th. Wasser beim Schütteln eine deutliche Gelbfärbung bewirke[1]).

Zur Bestimmung des Farbstoffs im Safran stellt E. Dowzard[2]) eine Lösung her, welche im Liter 78,7 g Chromsäure enthält. 100 cc dieser Lösung entsprechen hinsichtlich ihrer färbenden Kraft 0,15 g Crocin in 100 cc Wasser gelöst. (Rohes Crocin erhält man durch Extrahiren des Safrans mit Aether, Trocknen und Erschöpfen des Rückstandes mit 50%igem Alkohol und Eindampfen der alkoholischen Lösung zur Trockne.) Das zu untersuchende Muster wird zu einem groben Pulver zerrieben, von dem man 0,2 g in einen ca. 35 cc fassenden. mit Stöpsel versehenen Cylinder giebt, worauf man 20 cc 50%igen Alkohol hinzufügt, den Cylinder verschliesst und das Ganze $2^1/_2$ Stunden in Wasser von 50° stellt. Die Lösung wird dann abgekühlt und filtrirt; 10 cc des Filtrats (= 0,1 g Safran) werden dann mit Wasser auf 50 cc aufgefüllt, worauf man den Farbenton mit 50 cc obiger Chromsäurelösung vergleicht. Ist die Chromsäurelösung dunkeler gefärbt, als der Safranauszug, so giesst man etwas bis zur Herstellung gleicher Farbentöne ab und vice versa, worauf man die Lösungen abmisst und das Crocin berechnet. Wenn beispielsweise 50 cc der Safranlösung in der Farbe 40 cc Chromsäurelösung entsprechen, so enthält die Lösung 100:40 = 0,15:x = 0,06 g rohes Crocin, das Muster enthielt daher 0,1:100 = 0,06:x = 60% Crocin. Gute Safranmuster sollten nicht weniger als 50% Crocin enthalten.

Der Safranfarbstoff ist nach A. Hilger und O. Schüler[3]) als Fettsäure-Phytosterinester anzusehen mit einem Kohlenwasserstoff. Destillirt man Safran mit Wasserdampf unter Zusatz von Schwefelsäure, so geht viel ätherisches Oel über, der Farbstoff wird wahrscheinlich unter Abspaltung des Oels zersetzt, da ohne Zusatz der Säure kein ätherisches Oel überdestillirt. Der sauerstoffhaltige Theil desselben, neben dem sich noch ein Terpen vorfindet, bedingt den charakteristischen Safrangeruch.

Rhizoma Veratri albi und viridis in Pulverform auf mikroanalytischem Wege von einander zu unterscheiden, ist nach einer Arbeit von R. H. Dennison[4]) nicht möglich, da charakteristische Unterschiede völlig fehlen. Leider ist auch der chemische Nach-

1) Caesar u. Loretz, Handelsber. 1899, Sept.
2) Pharm. Journ. 4. Ser. 1898, No. 1478.
3) Zeitschr. der Nahr.- u. Genussm. 1899, 796.
4) Pharm. Arch. 1898, No. 3.

weis schwierig. Obwohl Schwefelsäure in gesonderten Proben bei Veratrum album eine ziegelrothe, bei viride eine orangerothe Färbung giebt, verschwindet der Unterschied jedoch in Gemengen beider Pflanzenpulver.

Linaceae.

Carles [1]) macht darauf aufmerksam, dass das entölte *Leinsamenmehl* am meisten Wasser binde, dass aber das wasserbindende Vermögen wesentlich auf den Samenschaalen beruhe und dass es zweckmässig sei, diese an Stelle der Farina seminis Lini als Mittel für Cataplasmen zu benutzen. Das entölte Leinsamenmehl hat übrigens neben der grösseren Fähigkeit, Wasser zu binden, vor dem nicht entölten den Vorzug grösserer Haltbarkeit.

Der Austritt des Schleimes aus den Leinsamen wurde durch J. Koran [2]) in der Weise studirt, dass er die allmählige Einwirkung des Wassers auf die Cuticula der Samen unter dem Mikroskop beobachtete. Er konnte hierdurch feststellen, dass der Schleimaustritt beim Leinsamen durch Sprengen der Cuticula und der Zellhaut erfolgt, und dass das scheinbare Unverändertsein der gequollenen Leinsamen darauf zurückzuführen ist, dass die losgelösten Cuticulastückchen zumeist an den Seitenzellwänden hängen bleiben, während die entstandenen Risse und Spalten für unser unbewaffnetes Auge unsichtbar bleiben.

Loganiaceae.

Giftige und essbare Strychnosarten aus Afrika beschrieb E. Gilg [3]). Entgegen der noch vor wenig Jahren allgemein getheilten Ansicht, dass die Verbreitung der Gattung Strychnos fast ausschliesslich auf das tropische Amerika und Asien beschränkt sei, vertritt Verf. auf Grund der fortdauernd aus Afrika einlaufenden Beschreibungen neuer Arten der Gattung die Ansicht, dass die Gattung Strychnos in Afrika ihr Hauptverbreitungsgebiet besitzt, da sie hier nicht nur in der grössten Artenzahl, sondern auch in der weitgehendsten Differenzirung der Form auftritt. Neben Arten mit essbaren Früchten kennt man in Afrika aber auch zahlreiche solche, welche starke Gifte liefern, und zwar sind solche sich entgegengesetzt verhaltende Arten botanisch oft ausserordentlich nahe verwandt. Es ist deshalb ein anerkennenswerthes Unternehmen, dem sich Gilg gewidmet hat, indem er die wichtigeren essbaren und giftigen Strychnosarten Afrikas einmal übersichtlich neben einander stellte. Strychnosarten mit essbaren Früchten: S. Unguacha A. Rich. (= S. innosa Del.); S. Quagua Gilg; S. cerasifera Gilg; S. Tonga Gilg; aus der Verwandtschaft dieser letzteren Pflanze sind noch mehrere Arten bekannt, deren

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1899, X. S. 244.
2) Pharm. Post 1899. No. 16.
3) Notizbl. des Berl. botan. Gart. Bd. II, No. 17.

Früchte sehr wahrscheinlich gegessen werden; S. Welwitschii Gilg; S. cocculoïdes Bak. Giftige Strychnosarten: S. Icaja Baill.; S. Kipapa Gilg; S. pungens Solered.; wahrscheinlich auch S. Spinosa Lam.; S. Dekindtiana Gilg. Diese sehr giftige Strychnosart enthält nach einer Untersuchung von Thoms (l. c.) zwar einen bisher nicht näheren charakterisirten Bitterstoff, merkwürdiger Weise aber keins der bekannten Strychnosalkaloïde.

Bestimmung von Strychnin und Brucin in Semen Strychni. Die aus 4 g Strychnossamen nach dem Verfahren von Gordin und Prescott[1]) erhaltene reine Alkaloïdlösung ergänzt man mit Wasser zu 100 cc. Hiervon mischt man 25 cc (= 1 g Sem. Strychni) mit 20 cc $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung und 2 cc verdünnter Salzsäure (10 % HCl), füllt zu 100 cc auf und schüttelt tüchtig, bis die Alkaloïde als Perjodide ausgefallen sind, während die überstehende Flüssigkeit zwar braun, aber vollkommen klar erscheint. Man filtrirt dann 50 cc ab und bestimmt den Ueberschuss des Jods mittelst Thiosulfat. Die Menge des durch die Alkaloïde gebundenen Jods, multiplicirt mit 47,845, giebt den Gesammtalkaloïdgehalt von Sem. Strychni in Procenten an. Für die getrennte Bestimmung von Strychnin und Brucin füllt man 50 cc der oben genannten Alkaloïdlösung (= 2 g Sem. Strychni) in einen Erlenmeyerkolben von etwa 300 cc, fügt dann 10 cc einer 2 %igen Schwefelsäure zu und füllt auf 200 cc auf. Nun giebt man 25 cc einer 5 %igen Kaliumferrocyanidlösung zu und schüttelt etwa $^1/_2$ Stunde tüchtig durch. Dann wird filtrirt und der Niederschlag mit 1 %iger Schwefelsäure schnell nachgewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr bitter schmeckt. Das Filter wird nun durchstochen und der Niederschlag in eine 100 cc-Flasche gespült, in die man 20 cc einer 5 %igen Zinksulfatlösung giebt. Stellt man das Gemisch nun 15 Minuten in das Wasserbad, so wird das Strychninferrocyanid zersetzt, indem Zinkferrocyanid ausfällt und Strychninsulfat in Lösung geht. Man lässt die Flasche dann vollständig abkühlen und füllt bis zu 100 cc auf. Wenn man dann von der Mischung 50 cc (= 1 g nunmehr von Brucin befreiten Strychnossamen) abmisst, mit 20 cc $^1/_{10}$ Normaljodlösung und 2 cc 10 %iger Salzsäure mischt und schliesslich das überschüssige Jod zurücktitrirt, so erhält man das Gewicht des lediglich durch Strychnin gebundenen Jodes, welches, mit 43,9 multiplicirt, den Procentgehalt der Samen an Strychnin ergiebt. Zieht man dies von dem für die Gesammtalkaloïde erhaltenen Werth ab, so ergiebt sich auch der Procentgehalt des Brucins.

Nach Bourquelot und Laurens[2]) giebt das Albumen der *Faba St. Ignatii* beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure Mannose und Galactose. Im Gegensatz zu dem Verhalten des Albumen der Samen von Ceratonia siliqua überwiegt in den

---

1) Vergl. diesen Bericht S. 11.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1899. S. 381.

Ignatiusbohnen die Galactose und lässt sich mit Leichtigkeit krystallisirt erhalten.

Ueber die *Durali-Rinde, abstammend von Strychnos Guyanensis* berichtete S. A. Camphuis [1]). Die Rinde ist dunkelbraun, feinfaserig, sehr bitter. Auf dem Querschnitte zeigt sie eine starke, dunkelbraun gefärbte Korklage, denen einige Reihen breiter, zusammengedrückter Zellen (Phelloderm) sich anschliessen. Im Parenchym befinden sich Sklerenchymfasern, Zellen mit Calciumoxalatkrystallen, Gruppen von Steinzellen, Zellen mit Stärke und Gerbsäure (oder einem ähnlichen Stoffe) und grosse Siebplatten. Das spirituöse (mit 60 %igem Alkohol dargestellte) Extract aus etwa 1 g Rindenpulver wurde mit Wasser verdünnt und nach dem Filtriren einem Frosche subcutan injicirt. Nach zwei Minuten traten Vergiftungserscheinungen auf; das Berühren der Zehen des einen Hinterfusses bewirkte Reflexerscheinungen am anderen Hinterfusse, das Streichen des Rückgrates rief Zurückziehen der Hinterfüsse mit Kratzbewegungen der Zehen hervor. Die Athmung war sehr träge und verlangsamt, stand nach 4 bis 5 Minuten still, es war keine Schlingbewegung mehr wahrzunehmen, das Thier war wie gelähmt. Mach 15 Minuten trat noch schwache Reflex- und Kratzbewegung auf, nach 30 Minuten war das Thier todt. Zur Bestimmung der in der Rinde enthaltenen wirksamen Substanz wurde das durch Petroleumäther entfettete Pulver mit 60 %igem Spiritus ausgezogen, das Extract nach Verjagung des Alkohols mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit Sand gemischt. Die Mischung wurde im Exsiccator getrocknet und zunächst mit Benzol und darauf mit Chloroform extrahirt. Die weitere entsprechende Behandlung beider Auszüge — wobei, um aus dem Benzolauszuge das Alkaloïd rein zu erhalten, das Rohalkaloïd in wasserhaltigem Aether gelöst und mit wasserfreiem Aether ausgefällt wurde — führte zu dem Ergebniss, dass die wirksamen Bestandtheile zwei oder mehrere sehr bitter schmeckende Alkaloïde sind, welche höchstwahrscheinlich mit Salzsäure und Essigsäure krystallisirbare Salze bilden. Die Ausbeute war zu gering, um dieses zu constatiren. Die aus dem Chloroformauszuge erhaltene Substanz bewirkte in einer Gabe von 1/2 mg subcutan beim Frosche die oben angegebenen Vergiftungserscheinungen, die aus dem Benzolauszuge erhaltene nicht; wahrscheinlich weil die Dosis zu klein war.

Lycopodiaceae.

Lycopodium. Auch die letztjährigen von Caesar und Loretz ausgeführten Lycopodiumprüfungen ergaben nur einen Aschegehalt von 1 bis 2 %, es dürfte deshalb die Zulassung von 5 % Asche im D. A.-B. III etwas hoch gegriffen sein [2]).

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxicol., September 1899.
2) Caesar u. Loretz, Handelsber. 1899. Sept.



Magnoliaceae.

Zur Erkennung der Sikkimifrüchte im Sternanis hatten Tschirch und Oesterle in ihrem „anatomischen Atlas" folgendes Verfahren angegeben, welches darauf beruht, dass Sikkimi kein Anethol enthält: Man kocht die von den Samen befreiten, zerbrochenen Karpelle einige Minuten lang mit mehreren Cubikcentimetern Alkohol, decanthirt in ein anderes Probierglas und verdünnt mit Wasser. Die Sikkimifrüchte geben hierbei eine klare Flüssigkeit, während der alhoholische Auszug von echtem Sternanis durch ausfallendes Anethol milchig trübe erscheint. Lässt man die alkoholischen Auszüge auf Uhrgläsern verdunsten, so giebt Sikkimi schön ausgebildete Krystalle (von Sikkiminsäure?) in grosser Menge, der echte Sternanis dagegen nur sehr kleine, undeutliche oder gar keine Krystalle. Mit dieser Methode hat nun E. v. Vogl, wie er in seinem Werke: „Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genussmittel" angiebt, keine befriedigenden Resultate erhalten, was W. Lenz [1]) Veranlassung gab, das Verfahren nachzuprüfen. Er bekam die Trübung mit allen Mustern von echtem Sternanis, wenn er je einen Karpell (ohne Samen) mit 5 cc Alkohol von 95 Volumprocenten volle 2 Minuten lang unter heftig wallendem Sieden erhielt, nach dem Erkalten abfiltrirte und jedes Filtrat mit etwa dem vier- bis fünffachen Raumtheil an destillirtem Wasser versetzte. Das Anethol wies Lenz dadurch nach, dass er den mit Wasser versetzten spirituösen Auszug mit Petroläther ausschüttelte und den Petroläther verdunsten liess. Es blieb ein ätherisches Oel übrig, das bei der spectroscopischen Untersuchung deutliche Absorptionsbänder gab, die mit denen des Anethols übereinstimmten. Der beste anatomische Unterschied liegt in der Gestalt der Aleuronkörner, die beim echten Sternanis lange nicht so zahlreich, als die der Sikkimifrüchte, rundlig und grobbuckelig, nie glatt sind, mit Wasser wenig quellen und selten Krystalloïde, stets zahlreiche Globoïde enthalten, während die Aleuronkörner von Sikkimi stets 1—3 Krystalloïde und zahlreiche kleine, diesen auf- und angelagerte Globoïde erkennen lassen.

Mimosaceae.

Calliandra grandiflora ist eine mexikanische Mimosacee, welche den einheimischen Namen „Tlacoxilocochitl" führt und auch unter der Bezeichnung „Pambotano" bekannt ist. Das Decoct der Wurzel dient, wie Duyk [2]) ausführt, gegen Sumpffieber. Die Wurzel enthält neben Gerbstoff, Fett, Harz etc. ein Glykosid, welches von Altamirano entdeckt und „Calliandreïn" genannt worden ist. Es ist fest, amorph, fast weiss, hygroscopisch,

1) Pharm. Ztg. 1899 No. 6.
2) Bull. de la Soc. Royal de Pharm. de Bruxelles 43, 1899. Nr. 1.

geruchlos, erst süss schmeckend, dann Trockenheit und Zusammenziehung des Pharynx hervorrufend. Es löst sich sehr leicht in Wasser und besitzt saponinartige Eigenschaften. Man hielt das Mittel zunächst für wirksam gegen Sumpffieber, indessen konnte im Instituto medico nazional in Mexico eine Abnahme der Plasmodien nicht festgestellt werden. Dagegen besitzt es gewisse, bactericide Eigenschaften.

Gummi arabicum. Eine Beimengung von Gelatine lässt sich mittelst Formaldehyd bestimmen. Trillat[1]) giebt an, die decantirte, klare, wässerige Gummilösung bis zur Syrupdicke einzudampfen, dann nach Zusatz von 40%iger Formaldehydlösung (1 cc bezw. mehr) weiter abzudampfen und die Masse, sobald sie Pastenform angenommen hat, mit kochendem Wasser zu behandeln. Die ungelöst bleibende Formaldehydgelatine (Glutoïd) wird nochmals, nach dem Zerreiben, mit heissem Wasser gewaschen, bei Wasserbadwärme getrocknet und endlich gewogen.

Folia et Semina Leucaenae glaucae. Von Leucaena glauca Benth. (Mimoseae), heimisch in Süd- und Central-Amerika (besonders Bahama Inseln, Jamaica); volksthümliche Benennung Jumbai. Die erste Kenntniss der eigenartigen physiologischen Wirkung dieser Droge verdanken wir dem englischen Botaniker D. Morris. Nach dessen Beobachtungen erzeugt nämlich die Leucaena bei allen Nichtwiederkäuern, die ihre Blätter, Hülsen und Samen verzehren, starken Haarausfall. Pferde, Maulthiere und Esel verlieren hierdurch ihre Mähnen- und Schweifhaare, bei Schweinen gehen die sämmtlichen Haare verlustig. Füttert man durch Leucaenagenuss kahl gewordene Pferde nur mehr mit Korn und Heu, so wachsen allerdings die Haare wieder, doch sind die neuen Haare zarter und oft anders gefärbt, als die ursprünglichen, so dass die Thiere niemals dasselbe Aussehen bekommen, wie vorher; auch der Verlust von Hufen kann eintreten. Bei Wiederkäuern macht sich dagegen die enthaarende Wirkung der Leucaena nicht bemerkbar. Welchem wirksamen Principe der Pflanze die enthaarende Wirkung zukommt, und auf welche Weise dieselbe beim Durchgang durch den Magen der Wiederkäuer vernichtet wird, sind Fragen, welche zur Zeit noch der Lösung harren. Die Firma E. Merk hat Leucaena-Samen zur Aussaat gebracht, so dass für Versuche hinlänglich Material vorhanden ist[2]).

Musaceae.

Ueber *Pisangwachs;* von M. Greshoff[3]). Das Pisangwachs ist das Product einer in Niederländisch-Indien, besonders in den Wäldern von Koeningen und Tijilatjap vorkommenden wilden Pisangart, welche von den Botanikern noch nicht näher bestimmt

1) Compt rend. 127, S. 724. 2) E. Merck 1899, Jan.
3) Pharm. Weekbl. 1899, No. 27.

ist, von den Eingeborenen Pisang karet genannt wird. Junghuhn (1853) bezeichnet sie als Harz- oder Wachspisang. Die überaus mächtigen Blätter sind auf der Unterseite mit einem weissen, mehlartigen Ueberzuge bedeckt, welchen die Javanen, nachdem der Strauch gefällt ist und die Blätter abgeschnitten sind, mit hölzernen Messern abschaben, über einem Feuer schmelzen und in einer Pfanne- oder Kokosnussschaale auffangen und ihn dann zur Reinigung von fremden Stoffen durch ein Sieb laufen lassen. Die Masse bringen sie als feines weisses Wachs in den Handel. Das Product scheint sehr selten oder garnicht nach Europa gekommen zu sein. Die aus beiden obengenannten Gebieten stammenden, durch Vermittelung der Herren P. L. ten Cate und E. M. Poortmann beschafften Sorten unterscheiden sich wenig. Es waren sehr harte, glasige Kuchen, weiss oder rahmgelb oder hellgrün, alle mehr oder weniger durchsichtig, auf dem Bruche grobkörnig-krystallinisch und bestäubt, sie liessen sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben. Der Schmelzpunkt lag zwischen 79—81 °, das spec. Gew. war meist 0,965 bei 15°, der Aschengehalt betrug kaum 0,1 %. Auf der Oberfläche der Kuchen befand sich eine dicke graue Schicht von Unreinigkeiten mit Pflanzenresten; auch beim Schmelzen des Wachses kamen noch viel Fragmente von Blättern, Stengeln, Fasern, Käferschaalen u. s. w. zum Vorschein. Das Wachs löste sich sehr wenig in kochendem Alkohol (etwa 1%), die Lösung erstarrte beim Abkühlen zu einer dicken Gallerte, welche unter dem Mikroskope Nadeln und Kügelchen zeigte. Der Schmelzpunkt von dem in Alkohol löslichen Theile liegt etwas tiefer (etwa bei 78°) als des darin unlöslichen Theils, das Wenige, was auch in der Kälte darin löslich blieb, schmolz bei 68°. Auch das in kochendem Chloroform, Aceton, Aether, Petroleumäther Gelöste schied sich beim Erkalten gallertartig wieder aus. Leicht löste sich das Wachs in kochendem Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol, beim Erkalten bildeten die Lösungen einen dicken Brei, welcher sich durchaus nicht umkrystallisiren liess. Das nach dem Auflösen in Schwefelkohlenstoff filtrirte und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene Wachs schmolz bei 82°. Ueberhaupt lösten (bei 15°) Alkohol 0,2%, Petroleumäther 0,4%, Aceton 0,5%, Aether 0,7%, Terpentinöl 1%, Chloroform 1,7%, Schwefelkohlenstoff 1,8% des Wachses; seine Säurezahl ist 2—3; die Verseifungszahl 109. Die Elementaranalyse des gereinigten Tjilatjapwachses ergab für den in Alkohol löslichen Theil C. 81, H 13,6, O 5,4%. Die Behandlung mit Natronkalk ergab eine bei 76° schmelzende Säure von der Zusammensetzung C 77,6 und H 13,0%, durch Kalischmelzung wurde eine gleichartige Säure (bei 71° schmelzend) C 77,7 H. 12,9% erhalten. Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge resultirte ein Gemenge von Säure und Alkohol mit dem Schmelzpunkt 71° und von der Zusammensetzung C 78, H 13,2%, daraus wurde nach der Behandlung mit Bleiacetat durch Aether der Alkohol mit einem Schmelzpunkte 78° und von der Zusammensetzung C 77,5,

H 13,7 % ausgezogen. Das Pisangwachs gleicht also in seiner Zusammensetzung den übrigen Pflanzenwachsarten.

Myrsinaceae.

Embeliasäure, welche Warden aus den Früchten von Embelia Ribes darstellte, sollte nach diesem Forscher die Formel $C_8H_{13}COOH$ haben. Die neuere Untersuchung durch Heffter[1]) hat jedoch ergeben, dass dieselbe keine Carboxylgruppe enthält. Der Körper ist vielmehr ein Dioxychinon von der Formel $C_{18}H_{28}O_4$.

Myrtaceae.

R. T. Baker[2]) in Sidney hat in den Verhandlungen der Linnéschen Gesellschaft von Neusüdwales *zwei neue Eucalyptusarten*, E. dextropinea und E. laevopinea, beschrieben, welche am nächsten verwandt mit E. obliqua sind. E. dextropinea hat eine fibröse, persistente Rinde und dunkelbraunes Holz; das daraus destillirte Oel (0,85 %) besteht vorwaltend aus rechtsdrehendem Pinen, wie es sich in den Nadelhölzern findet, enthält aber kein Eucalyptol. Die Rinde von E. laevopinea ist weniger faserig, das Holz sehr hart und hellbraun. Auch das ätherische Oel dieser Art enthält kein Eucalyptol, aber ein linksdrehendes Pinen; der Ertrag an Oel ist 0,66 %. Eine Varietät dieser Art (var. minor) mit sitzenden Knospen und kleinen Früchten liefert ein helles, dünnes Oel, das neben dem linksdrehenden Pinen noch Phellandren enthält. Beide Arten liefern rubinrothes Kino, das hauptsächlich aus einer Gerbsäure und Wasser besteht und kein Gummi enthält.

Nach H. G. Smith[3]) enthalten die Blätter von *Eucalyptus macrorhyncha* in Neusüdwales 10 % eines gelben Farbstoffes, der die Mitte zwischen Violaquercetin (aus Viola tricolor) und Osystrin (aus Colpoon compressum) hält. Smith hat ihn Myrticolorin genannt.

Zur Bestimmung der Alkaloïde in der Granatrinde übergiesst E. Ewers[4]) 6 g der gepulverten Rinde in einem 200 cc fassenden Medicinglase mit je 60 g Aether und Petroläther, setzt 10 cc Natron- oder Kalilauge zu und schüttelt die Mischung kräftig und anhaltend um. Das Schütteln wird während einer halben Stunde öfter wiederholt, worauf man die Mischung vier Stunden der Ruhe überlässt und dann 100 g der ätherischen Lösung in ein Medicinglas von 200 cc Inhalt filtrirt. Der Lösung werden ca. 10 Tropfen alkoholischer Methylorangelösung und soviel $^1/_{20}$-N-Säure zugesetzt, dass die wässerige Flüssigkeit nach kräftigem Umschütteln roth gefärbt ist. Hierauf titrirt man den Säureüberschuss mit $^1/_{50}$-N.-Kalilauge zurück, indem man nach jedem Zusatz von Lauge kräftig

1) Chem.-Ztg. 1899, 23, 548. 2) Pharmaceutical Journ., 1899 Febr. 11, S. 119.
3) Journ. of Chem. Soc. 1898, S. 697.
4) Arch. der Pharm. Bd. 237, 1899, Heft 1.

umschüttelt. Die verbrauchten cc $^{1}/_{20}$-N-Säure ergeben mit 0,007375 multiplicirt die in 5 g Rinde enthaltene Alkaloïdmenge. In einer grösseren Reihe untersuchter südfranzösischer Rinde fand Verf. auf diese Weise 0,5—0,7 % Alkaloïd. In den länger gelagerten Vorrathsrinden betrug der Alkaloïdgehalt nur noch 0,33—0,40 %. Am schnellsten ging die Zersetzung der Alkaloïde in gepulverten Rinden vor sich. In einer gepulverten Rinde hatte nach Verlauf von 2 Monaten ein Alkaloïdverlust von 19 % stattgefunden. Da nun die vier Granatrindenalkaloïde bezüglich ihrer therapeutischen Wirkung verschieden beurtheilt werden, indem nur dem Pelletiërin und Isopelletiërin eine wurmtreibende Wirkung zukommen soll, bemühte sich Verf., die Alkaloïde getrennt zu bestimmen, was ihm nach dem Tanretschen Princip gelang. Er titrirte die Alkaloïde wie oben, säuerte die wässerige Lösung, über der sich noch 100 g Aether-Petroläther befanden, mit $^{1}/_{20}$-N-Säure schwach an, versetzte mit 2 g Natriumbikarbonat und schüttelte 4—5 Minuten. Nach halbstündigem Stehen wurde von der ätherischen Lösung abfiltrirt, diese mit überschüssiger $^{1}/_{20}$-N-Säure versetzt und der Ueberschuss der Säure mit Lauge zurücktitrirt. Mit Hülfe dieser Methode konnte Verf. feststellen, dass der Gehalt der Granatrinden an Pelletiërin, und Isopelletiërin 40—50 % der gesammten Alkaloïde ausmacht, also nennenswerthen Schwankungen nicht unterworfen ist. Zur Werthbestimmung der Rinde ist daher eine getrennte Bestimmung der Alkaloïde nicht erforderlich. Wurzel- und Stammrinden zeigten bezüglich des Alkaloïdgehaltes keinen bedeutenden Unterschied.

Ein flüssiges Alkaloïd der Granatwurzelrinde hat A. Piccinini[1]) isolirt. Bei der Darstellung von Methylgranatonin (Pseudopelletiërin) hinterbleibt beim Umkrystallisiren aus Petroleumäther eine ölige Masse, aus der Verf. ein flüssiges Alkaloïd von der Zusammensetzung $C_9H_{18}ON$ gewann, das sich von dem Methylpelletiërin von Tanret durch seine Mischbarkeit mit Wasser unterschied. Es ist ein tertiäres Alkaloïd mit Ketoncharakter und vielleicht als ein Kernhomologes des Hygrins von Liebermann und Cybulski zu betrachten.

Orchidaceae.

In Bezug auf die *blattlosen Vanillearten* hat Heckel[2]) eine interessante Entdeckung gemacht. Sowohl die auf den Seychellen einheimische, in Nossi-Bé cultivirte Vanilla phalaenopsis Reichenb., als die gewissermaassen eine Miniatur der afrikanischen Art darstellende Vanilla aphylla Blume ergaben beim Durchschnitt des Stammes sofort den Austritt eines reichlichen, klebrigen, an den Händen haftenden und festwerdenden Latex, der bei Vanilla Phalaenopsis milchweiss, bei Vanilla aphylla dagegen farblos ist. Die Emission dieses Pseudomilchsaftes ist an bestimmte Zellenarten geknüpft, die bisher nicht bei Orchideen beobachtet sind. Bei

1) Chem. Centralbl. 1899, II, 879. 2) Compt. rend. 129, No. 6, S. 347.

beiden Arten findet sich am Stamme unterhalb einer nicht (wie bei Vanilla planifolia) krystallogenen Oberhaut ein chlorophyllhaltiges Parenchym, welches der Anordnung der grossen eiförmigen Zellen nach genau dem lakunösen Blattparenchym bei Vanilla planifolia entspricht. In diesem Parenchym sind in grosser Zahl wahre secretorische Canäle vorhanden, die bei V. phalaenopsis von glatten Zellen begrenzt werden, dagegen nicht im Stamme von V. aphylla. Sie gehen aus länglichen Raphidenzellen hervor, die anfangs durch Scheidewände von einander getrennt und mit Oxalatkrystallen gefüllt sind. Allmählig verschwinden die Scheidewände, die Raphiden vereinigen sich zu compacten Gruppen und um diese bildet sich eine schleimige Materie, die bald weiss, bald farblos ist. Aus diesen Raphiden und Schleim besteht der ausgetretene Pseudolatex. An der Grenze des lakunösen Gewebes treten bei V. phalaenopsis und V. aphylla die im Marke zerstreuten Bastholzbündel. Ein wesentlicher Unterschied der blatttragenden und blattlosen Vanillen findet sich im Marke, das bei letzteren aus grossen Zellen, welche transversale, einander parallel laufende Zellbänder tragen, besteht. Bei Vanilla planifolia findet sich unter dem normalen, nicht lakunösen, chlorophyllhaltigen Parenchym ein sklerificirtes Endoderma, das bei den blattlosen Vanillen nicht vorhanden ist.

Mit der Frage nach dem *Vorkommen des Vanillins in der Vanille* beschäftigte sich — im Anschluss an die Studien von W. Busse[1]), der das trockene Verfahren der Vanillezubereitung ausführlich beschreibt — J. Behrens[2]). Bekanntlich riecht die erntereife Vanille wenig oder gar nicht nach Vanillin, letzteres macht sich vielmehr erst im Verlauf der weiteren Behandlung der Vanillefrucht bemerkbar. Auf Grund seiner Versuche, die der Verf. mit frischen Blättern der Vanilla planifolia anstellte, glaubt er annehmen zu sollen, dass die Vanillinbildung bei der Präparation der Vanillefrüchte auf die Spaltung eines ursprünglich in der Frucht in grösseren Mengen vorhandenen Glykosids zurückzuführen sei, welches als Spaltungsproducte Zucker und Vanillin oder einen diesem nahe stehenden und an der Luft in Vanillin übergehenden Körper liefert. Dass diese Spaltung durch ein ungeformtes Ferment — nach Art des Emulsins u. a. — hervorgerufen wird, wäre dann sehr wahrscheinlich.

Erkrankungen der Vanillearbeiter; von H. Audeoud[3]). In Genf ist im Juli 1899 ein Handelshaus gegründet worden, das sich mit der Verarbeitung und Zubereitung von eingeführter Vanille beschäftigt. Verf. konnte bei den in der Handlung eingestellten Arbeitern und Arbeiterinnen verschiedenartige Erkrankungen durch die Handhabung mit der Vanille beobachten. Fast alle Arbeiter litten bei Beginn an Kopfschmerzen, Müdigkeit,

1) Arb. aus dem kaiserl. Gesundheitsamt Bd. XV; Tropenpflanzer 1899, S. 453. 2) Tropenpflanzer 1899, S. 299. 3) Rev. Méd. de la Suisse Rom. 1899, October, durch Dtsch. Med.-Ztg. 1899, S. 1126.

Muskelschmerzen, Blasenreizung und an Steigerung der Geschlechtslust. Mit der Zeit verloren sich diese Erscheinungen bei den meisten, indessen traten bei einzelnen Personen die Beschwerden immer wieder auf, so dass sie schliesslich von der Arbeit absehen mussten. Die Arbeiterinnen litten an heftigen Hautentzündungen ekzematöser Natur. Es waren die unbedeckten Theile des Körpers befallen. Zwar trat bei vielen schnelle Heilung ein, bei einzelnen aber brach sofort nach Wiederaufnahme der Arbeit ein neuer Anfall aus, so dass sie die Arbeit aufgeben mussten. Ferner traten Menstruationsstörungen auf. Nach Verf. Untersuchungen ist es der ölige Saft der Vanilleschoten, der alle die genannten Erscheinungen hervorruft.

Paeoniaceae.

Radix Actaeae (seu Cimicifugae racemosae). Diese amerikanische Droge wurde von zwei französischen Forschern Robin und Mendel, als sicheres Mittel gegen Ohrensausen empfohlen, besonders in Fällen, in welchen eine eigentliche Erkrankung des Ohres nicht vorhanden war. Es wurde dabei das Fluidextract in Dosen von 10 Tropfen dreimal täglich gegeben [1]).

Palmae.

Die Palmölbereitung in Togo wird von Köhler [2]) wie folgt beschrieben: Der Eingeborene schüttet die reife Frucht in einen hölzernen Trog, sehr oft in ein Kanu, und zerstampft dieselbe mit den Füssen. Nachdem alsdann das Oel abgeschöpft ist, werden die zurückgelassenen Fasern und Kerne mit Wasser übergossen, um dieselben gründlich auszuwaschen. Darauf nimmt man Kerne und Fasern heraus und bringt die Flüssigkeit zum Kochen, um die Wasserbestandtheile derselben abzuscheiden. Das so gewonnene Palmöl wird in Kalabassen verwahrt, bis sich eine hinreichende Menge angesammelt hat, um den Transport nach den meist entfernten Marktplätzen lohnend erscheinen zu lassen. Die Oeffnungen der Kalabassen werden mit Lehm verschlossen, wodurch allerdings zugleich eine Verunreinigung des Oels verursacht wird. Eine absichtliche Beimischung werthloser Stoffe zum Zwecke der Täuschung seitens der Eingeborenen dürfte schwerlich stattfinden; ein solches Verfahren wäre überdies nutzlos, da in den Factoreien das Oel in Gegenwart der Verkäufer durch wiederholtes Abkochen einer nochmaligen Reinigung unterzogen wird. Der Verf. neigt zu der Ansicht, dass hierbei nicht mit der wünschenswerthen Sorgfalt zu Werke gegangen wird und hat daher Veranlassung genommen, die Kaufleute in ihrem eigenen Interesse auf eine sorgfältigere Behandlung des Palmöls hinzuweisen.

---

1) Caesar u. Loretz, Handelsber. 1899, Sept.
2) Zeitschr. trop. Landwirtsch. III, 1899, No. 3.

Papaveraceae.

Ueber die Opiumgewinnung in Bulgarien und der Türkei machte C. Hartwich[1]) auf Grund authentischer Nachrichten einige die Opiumlitteratur in wünschenswerther Weise ergänzende Mittheilungen. Im Jahre 1893 exportirte Macedonien aus Saloniki 19000 kg Opium, 1894 sogar 79000 kg und zwar meist nach Amerika und London. (In denselben Jahren betrug die Production in Klein-Asien 126000 kg und 277000 kg.) In Bulgarien wendet man seitens der Regierung der Opiumgewinnung erst seit 1896 grössere Aufmerksamkeit zu, und zwar wird zur Zeit an folgenden Orten Opium gewonnen: 1. nördlich des Balkan: Plevna, Lovca, Zlatitza, Jeni-Pazar, Bogaditsch; 2. südlich des Balkan: Kostendil, Sofia; 3. in Ostrumelien: Stara Zagora, dann besonders dem Lauf der Marica folgend: Philippopel, Papazlü, Katunica, Hadzi-Jeiles, Uzundza-Ova und endlich schon auf türkischem Gebiet Mustafa-Pasa-Köprüsü. Man cultivirt Papaver somniferum var. album mit weissen Blumenblättern, die einen violettblauen Fleck am Grunde tragen und mit weissen Samen. Die Gewinnung des Opiums geschieht im Wesentlichen in der allgemein bekannten Weise. In Bezug auf Reinheit und Morphingehelt soll das bulgarische Opium dem kleinasiatischen nicht nachstehen.

Ueber Papaver somniferum und speciell dessen in den Pfahlbauten vorkommende Reste; von C. Hartwich[2]).

Erwähnung verdient eine jetzt häufige *Verfälschung* des allerdings ja zu pharmaceutischen Zwecken nicht dienenden *persischen Opiums.* Die Händler in Yezd mischen nach englischen Consularberichten[3]) dem nach China gehenden Opium Sarcocolla bei, wodurch das in China eingeführte Product dort billiger als echtes Opium in Persien zu stehen kommt. Die Händler haben das Verfahren zwar geheim gehalten, aber in Ispahan ist man hinter ihr Geheimniss gekommen und macht den Fälschern in Yezd jetzt Concurrenz. Infolge davon ist der Preis des Sarcocolla jetzt erheblich in die Höhe gekommen, ja auf das Fünffache des bisherigen Preises. Da hierdurch der Opiummarkt Englands in China ernstlich bedroht wird, ausserdem die armen Chinesen übervortheilt werden, ist für die englische Regierung entschieden ein moralischer Zwang vorhanden, dieser persischen Fraudulenz zu steuern. Uebrigens ist es in Yezd auch seit langer Zeit Brauch, die Sarcocolla zu fälschen oder doch wenigstens diverse gummiartige Producte unter diesem Namen in den Handel zu bringen. Nach Aitchi soll eine bei Yezd wachsende, Chiz-Kah genannte Pflanze eine falsche Sarcocolla liefern. Auch Microchynchus spinosus, eine den Latticharten verwandte Synanthere Afghanistans, soll in gleicher Weise benutzt werden. Wünschenswerth wäre es,

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, No. 12.
2) Vortrag gehalten auf der Naturforscherversammlung in Düsseldorf 1898. D. Apoth.-Ztg. 1899, S. 278. 3) Pharm. Journ. 1899, Aug. 5, S. 157.

wenn von den englischen Consuln bei dieser Gelegenheit die botanische Abstammung der echten Sarcocolla aufgeklärt würde.

Die titrimetrische Gehaltsbestimmung des Opiums, für welche Gordin und Prescott[1]) im vorigen Jahre eine besondere Methode ausgearbeitet hatten, geht nach neueren Erfahrungen der Verff.[2]) besser vor sich, wenn man wie folgt verfährt: Man wägt 3 g Opium ab und verreibt dasselbe mit einigen Cubiccentimetern einer Mischung von 5 cc starkem Ammoniak, 5 cc Alkohol, 10 cc Chloroform und 20 cc Aether und lässt es, bedeckt von dieser Mischung, 5—6 Stunden stehen. Dann wird mit etwa 10 g Kochsalz gemischt und die Flüssigkeit durch einen Luftstrom unter Umrühren verdunstet, der Rückstand im Exsiccator völlig getrocknet und mit Benzol extrahirt, um Narcotin, Thebaïn und andere Alkaloïde zu entfernen. Dann extrahirt man mit einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, verdunstet das Lösungsmittel, nimmt mit 50 cc $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure auf, verdünnt zu 90 cc und titrirt 75 cc der filtrirten Flüssigkeit, welche 2,5 cc Opium entsprechen, unter Benutzung von Methylorangepapier mit $^1/_{20}$ N-KOH. 1 cc $^1/_{20}$ N-H_2SO_4 entspricht 0,0142 g wasserfreiem Morphin. Die Anzahl der vom Morphin gebundenen Cubiccentimeter $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure multiplicirt mit 0,568 ($= 0{,}0142 \times 100 : 2{,}5$) giebt den Procentgehalt des Opiums an Morphin.

Papilionaceae.

Acucia Perrotii Warb., eine zum Gelbfärben benutzte Acacie Deutsch-Ostafrikas, wurde aus Lindi dem botanischen Museum in Berlin übermittelt. Das Kernholz des Baumes ist dunkelbraun und sehr hart, es ähnelt dem Pockholze ungemein, ist aber nicht so harzreich wie dieses. Der Splint ist scharf abgesetzt, gelblich und ziemlich stark. Die Eingeborenen unterscheiden von dem Baume „Männchen" und „Weibchen". Erstere besitzen kleine, letztere grosse warzenförmige Erhöhungen auf der Rinde. Das von Warburg[3]) untersuchte Herbarmaterial ergab, das es sich um eine neue Acacienart handelt, die der Acacia mellifera Benth. und der A. nigrescens Ol. nahesteht. Vermuthlich findet sich die Art im ganzen Küstenlande des südlichen Theils von Deutsch-Ostafrika. Stuhlmann berichtet nämlich über die Busch- und Baumsteppen der Umgebung von Kivindga, nördlich vom Russjidelta, im Deutschen Colonialblatt 1898: „Unter den Krüppelbäumen fällt einer auf, dessen weiche und rissige Rinde vielfach abgekratzt ist. Sie enthält einen intensiv gelben Farbstoff, der zum Gelbfärben der Mattenstreifen benutzt wird. Der Baum heisst „Mkumbi" oder „Mugamo"." Es wird sich bei der Verwerthung vor allem um die Güte des Farbstoffes, die Massenhaftigkeit und Zugänglichkeit des Materials und die Billigkeit der Arbeitskräfte handeln.

1) dies. Ber. 1898, S. 174. 2) Pharm. Review. 1899, 6.
3) Notizbl. bot. Gart. u. Mus. II, 1898, No. 16.



Edward Dowzard [1]) hat die *Araroba* des Handels analysirt und in guter Waare 70—85 % Chrysarobin und 0,3—3 % Asche gefunden. Araroba mit 65—67 % Chrysarobin ist im Handel leicht zu beschaffen. Importirte Araroba enthält reichlich Wasser, das zur Verhinderung der irritirend wirkenden Verstäubung zugesetzt ist; der Gehalt schwankt zwischen 14 und 30 %. Ist mehr als 25 % vorhanden, ist dies als Verfälschung anzusehen. Dass übrigens in der Gegenwart Araroba im englischen Handel vorkommt, die nur 25 % Chrysarobin enthält, wird von Holmes [2]) constatirt.

Syrischer Traganth (Vermicelli und Blättertraganth) wurde von A. Hilger und W. Dreyfuss [3]) untersucht. Als durchschnittliche Zusammensetzung fanden dieselben Bassorin (ein colloïdales Kohlenhydrat) mit 3 % Stärke, 4 % Cellulose, 2 bis 3 % Asche und geringe Mengen Invertzucker. Der Trockenverlust betrug 9—15 %. Kaltes wie warmes Wasser nahmen nur 2 % lösliche Bestandtheile auf, bestehend aus löslicher Stärke und Invertzucker. Mit 2 %iger Schwefelsäure hydrolysirt entstanden, Galactose und Arabinose. Alkohol fällte aus einer Lösung in 15 %iger Kalilauge einen rechtsdrehenden Körper, der Kupfer- und Baryumverbindungen lieferte und reducirend wirkte.

Capthee besteht nach P. Hennings [4]) aus den Blättern von *Cyclopia Vogelii* (Papilionaceae) und Blattresten von *Grubbia rosmarinifolia*, beide im Caplande heimisch. Der Aufguss dieses Gemisches soll angenehm schmecken und die Esslust in hohem Grade anregen, wesshalb die Hottentotten das Gemisch „Hungerthee" nennen.

Aetherisches Oel aus Radix Liquiritiae. Bei der Destillation der Süssholzwurzel erhielt H. Hänsel [5]) 0,03 % aus spanischer und 0,035 % ätherisches Oel aus russischer Droge. Die Prüfung des Oeles im Polarisationsapparat geschah in alkoholischer Lösung und zwar wurde hierbei festgestellt, dass das ätherische Oel der russischen Wurzel nach rechts, das der spanischen Wurzel nach links polarisirt, die Zusammensetzung beider Oele also verschieden ist. Beide Oele reagiren schwach sauer, das spanische mehr als das russische. Löslichkeit in verdünntem Sprit ist vorhanden, ein Verhältniss aber noch nicht festgestellt worden. Die saure Reaction ist möglicherweise durch den Gehalt der Wurzel an Glycyrrhicinsäure herbeigeführt.

Die Kenntniss der Indigobildung aus Pflanzen der Gattung Indigofera haben v. Lookeren Campagne [6]) und Molisch [7]) erweitert. In einer früheren Veröffentlichung sprach Molisch unter anderem aus, dass beim „Fermentiren" aus dem todten Proto-

1) Pharm. Journ. 1899. 106. 2) Ebenda 129.
3) Ztschr. der Nahr.- u. Genussm. 1899, 769.
4) Pharm. Ztg. 1899.
5) Jahresber. von Heinr. Hänsel in Pirna a. Elbe. 1898.
6) Chem. Ztg. 1899. No. 16. 7) Ebenda. No. 21.

plasma die farbstoffbildende Substanz austritt und dass verschiedene Bacterien und Schimmelpilze die Fähigkeit haben, aus Indican Indigo zu machen, dass dagegen die Indigofabrikation keine Bacterienwirkung ist. v. Lookeren Campagne kam früher zu folgenden Schlüssen: Beim sogenannten Fermentiren, falls dies nicht länger als 7—8 Stunden dauert, wird das Indican während des Diffundirens in die ausserhalb des Blattes sich befindende Flüssigkeit durch ein in dem Protoplasma befindliches Enzym unter Wasseraufnahme gespalten in Indigweiss, andere N-haltige Stoffe und Glykose. Mit einem Theile unzersetzten Indicans wird das Indigweiss zusammen mit Kalk und den anderen N-haltigen Spaltungsproducten in der umgebenden Flüssigkeit aufgelöst. Die Lösung reagirt schwach alkalisch. Beim späteren Luftdurchleiten oder dem sogenannten Schlagprocesse wird das Indigweiss zu Indigblau oxydirt, und beim Oxydiren der anderen Spaltungsproducte bildet sich u. a. Indigbraun, das sich mit dem Indigblau ausscheidet, während andere Spaltungsproducte nach der Oxydation gelöst bleiben. Indigroth (Indirubin) und harzige Stoffe) kann zum Theil ein oxydirtes Spaltungsproduct des durch Sauerstoffaufnahme oder auf andere Weise zersetzten Indicans sein. Nach diesen und neueren Versuchen darf einer Bacterienwirkung keine Rolle zugeschrieben werden. Für die meisten dieser Angaben beansprucht Molisch in seiner neuen Mittheilung die Priorität.

Cultur und Gewinnung von Indigo in Bengalen. In einem Vortrage in der Society of Chemical Industrie beschrieb C. Rawson [1]) die Cultur von Indigofera tinctoria in Behar. Das Feld wird im Februar mittelst Haue und Pflug gelockert, dann geebnet und gesät. Im Juni ist die Pflanze 1 bis 2 m hoch, der Stamm 4 bis 5 mm dick. Da der Boden sehr kali- und kalkreich ist, so ist dies auch bei der Pflanze der Fall. In der Pflanze sind sehr viele Stickstoffverbindungen enthalten und $^4/_5$ in albuminoïder Form. Ein Acker liefert durchschnittlich 50 Centner Pflanzen und 7 bis 8 kg Indigo. Der Boden wird mit den extrahirten Pflanzen gedüngt. Im Juni werden die Pflanzen in der Fabrik in einer Kufe in verticaler Stellung übereinander gepackt und 10 bis 12 Stunden mit Wasser ausgelaugt, wozu ein salzsarmes Wasser nothwendig ist. Die hellgelbe Flüssigkeit kommt in eine sehr lange Kufe, wo sie mit Schaufeln in steter Bewegung gehalten wird. Dabei ändert sich die Farbe in Grün, schliesslich in Indigoblau. Das Schlagen wird fortgesetzt, bis sich der Indigo gut absetzt, dann wird die überstehende Flüssigkeit abgezogen, der Schlammrückstand durch ein Sieb in einen Dampfkessel eingepumpt und zum Kochen erhitzt, um Fäulniss zu hindern, einige braune Substanzen zu lösen und den Indigo besser zu fällen. Dann kommt der Brei auf ein Tuchfilter, dann in eine Presse. Der harte Kuchen, welcher 30 % Indigo enthält, wird 2

1) Chem. Ztg. 1899. 415.

bis 3 Monate getrocknet. Nach Coventry wird zwischen die beiden Kufen noch eine dritte eingeschaltet, wo das gelöste Calciumbicarbonat mit Kalk gefällt wird. Nach Verfasser geht das Indican nicht direct in Indigo und einen Zucker, auch nicht in Indigweiss über, sondern es giebt durch Hydrolyse Indoxyl, welches doppelt so viel Sauerstoff als Indigweiss zum Uebergang in Indigotin nöthig hat.

Krankheit nach Genuss von Lathyrus sativus. Die Franzosen haben in Algier die Bekanntschaft mit einer Krankheit machen müssen, die in ihrer Entstehung und Verbreitung noch ein Räthsel darstellt. Soviel ist nur gewiss, dass der eigenthümliche Krankheitszustand mit dem Genuss der Früchte der gewöhnlichen Platterbse (Lathyrus sativus) zusammenhängt. Bourlier[1]) hat einen alkoholischen Auszug der Erbsen Sperlingen und Schildkröten unter die Haut gespritzt, wonach die Thiere in 20 bis 40 Stdn. unter Lähmungserscheinungen der hinteren Gliedmaassen starben. Blaise fand, dass Kaninchen und Meerschweinchen auf den Erbsensaft nicht reagirten. Tauben und Schildkröten hielten sich verschieden, Sperlinge gingen ein. Ausser der Lähmung der hinteren Extremitäten ist an Menschen und Pferden, die nach dem Genuss der Erbsen an der Krankheit starben, noch eine fettige Degeneration der Muskeln, sowie eine Verdickung und Verstopfung der Arterien festgestellt worden, besonders unterlagen der Herzmuskel und die Hautmuskeln des Schlundes einer Zersetzung durch krankhafte Fettansammlung. Wo das Gift in der Erbse steckt, weiss man noch nicht, nur soviel steht fest, dass es durch gründliches Kochen zerstört wird. Die Krankheit, welche man als Lathyrismus bezeichnet, ist auch in Indien gelegentlich heftig aufgetreten, wo die Erbsen nur in den ärmsten Gegenden gegessen werden.

Tyrosin, Leucin und Asparagin in der grünen Schote der grossen Bohne, der Grund des Schwarzwerdens dieser Schote bei der Reife; von Bourquelot und H. Hérissey[2]). Die bekannte Erscheinung, dass Suppen, zu deren Bereitung grüne Schoten der grossen Bohne verwendet wurden, dunkelgrau bis schwarz gefärbt sind, dass ferner die Schoten dieser Leguminose bei der Reife schwarz werden, liess die Verff. vermuthen, dass diese Schoten in der ersten Zeit ihrer Entwickelung ein Chromogen enthalten, das ähnlich wie jenes der Russula nigricans als Folge eines Oxydationsvorganges das Auftreten der schwarzen Farbe verursacht. Nachdem durch Vorversuche festgestellt war, dass nur die von den Samen befreite Schote und nicht etwa die Samenschaale oder der Samenkern die Eigenschaft des Schwarzwerdens zeigt und dass die jene Färbung hervorrufenden Chromogene — es existiren in der Schote wahrscheinlich deren zwei, von denen das eine sich von selbst an der Luft, das andere nur unter dem Einfluss eines

1) Wiener med. Bl. 1899, S. 818.
2) Journ. de Pharm. et de Chim, 6. Ser. VIII. 385—390.

oxydirenden Fermentes oxydiert — in den alkoholischen Auszug übergehen, haben die Verff. 500 g der frischen, grünen, von den Samen befreiten Schoten mit 1500 cc 95 %igen Alkohols 2 Stdn. am Rückflusskühler erhitzt, die Flüssigkeit abfiltrirt und den Rückstand nochmals auf die gleiche Weise mit 1000 cc 90 %igen Alkohols behandelt. Die vereinigten Filtrate wurden alsdann durch Destillation auf 30 cc concentrirt, dieser Rückstand mit 25 cc absoluten Alkohols versetzt, wodurch eine Trennung in eine sirupöse, stark gefärbte, untere und in eine leicht bewegliche, farblose, obere Schicht erfolgte und das Ganze für Monate in den Keller gestellt, nach welcher Zeit die Abscheidung von Krystallen beendigt war. Diese gehörten, wie eine mikroscopische Untersuchung lehrte, drei verschiedenen Körpern an, dem Tyrosin, Leucin und l-Asparagin, die in üblicher Weise identificirt wurden. Das Tyrosin ist erwiesenermaassen das Hauptchromogen der Schote; die Oxydation und Schwarzfärbung erfolgt durch den gleichen Mechanismus, wie bei Russala nigricans. Vielleicht spielt jener Körper, der sich von selbst an der Luft oxydirt, hierbei die Rolle eines oxydirenden Fermentes.

Kino. Caesar & Loretz [1]) haben sich in den letzten Jahren etwas eingehender mit der Prüfung dieser Droge befasst und sind dabei zunächst zu dem Resultat gekommen, dass die verschiedenen Handelssorten ausserordentlich starke Abweichungen unter einander zeigen und die dafür angegebenen Preise oft in absolut keinem richtigen Verhältniss mit den thatsächlichen Werthverhältnissen derselben ihrer qualitativen Beschaffenheit nach stehen. Für die allgemeine Werthbeurtheilung eines Kino kommt sein Tanningehalt, seine Löslichkeit in Wasser und Spiritus, sowie sein Verbrennungsrückstand in Betracht, weniger dagegen die vielfach oft ganz willkürlichen Klassificirungen nach den verschiedenen Productionsgebieten. Der besseren Uebersicht halber lassen sie nachstehend die Resultate ihrer diesjährigen Kinoprüfungen folgen:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Löslichkeit in Spiritus 90 % .	97,94	97,60	97,24	96,67	96,74	97,70	93,54	97,43	89,67
Löslichkeit in Wasser	86,00	97,07	96,48	97,57	95,86	91,43	89,07	96,99	90,89
Tannin	60,38	59,31	53,17	47,60	58,51	58,32	55,20	52,73	43,82
Asche	2,79	1,26	0,77	1,11	1,58	0,53	0,91	0,80	6,23
Wassergehalt . .	12,24	17,57	17,11	16,91	17,24	17,72	8,51	10,87	12,18

Nr. 1 bis 8 sind beste Handelssorten von Pterocarpus-Marsupium und erinaceus, Nr. 9 ein zweifelhaftes afrikanisches Kino, wobei die wässerigen und spirituösen Lösungen sich auffallend hell, trübe und fast unfiltrirbar erwiesen. Die Tanninbestim-

1) Handelsbericht 1899. Sept.

mungen wurden in der bekannten Weise mittelst Bleiessig ausgeführt.

Ein ostafrikanisches Kino von Kilossa ging Thoms[1]) zur Beurtheilung zu. Dasselbe stammte von Pterocarpus erinaceus Poir, einem Baume, der in der Suahelisprache bald „Mninga", bald „Mininga" genannt wird. Die Probe bildet kleine, leicht zerbröckelnde, eckige Stücke von dunkelrother Farbe. Die dünnen Splitter sind klar durchsichtig. In 4 Theilen heissen Wassers ist das Kino völlig löslich; die wässerige Lösung schmeckt herbe und reagirt sauer. Die kalt bereitete wässerige Lösung wird durch Ferrosulfat unter Zusatz von Brunnenwasser violett, durch Hinzufügen von Natronlauge roth, Kalkwasser bewirkt einen braunen Niederschlag, die Kinogerbsäure geht bei längerem Kochen in das charakteristische Kinoroth über. Viele Metallsalze rufen in der wässerigen Lösung starke Fällungen hervor. In Weingeist ist das Kino mit rother Farbe mässig löslich. Beim Veraschen des Kinos hinterblieben 0,78 % einer rein weissen Asche. Versuche, aus der kleinen Probe das krystallisirte Kinoïn herzustellen, schlugen fehl. Aus der Untersuchung ergiebt sich, dass das Kino aus Kilossa sowohl hinsichtlich seines physikalischen wie chemischen Verhaltens alle charakteristischen Eigenschaften eines echten Kinos zeigt. Der geringe Aschengehalt von 0,78 % (Flückiger giebt für Kino gegen 6 % Asche an) stempelt es überhaupt zu einer sehr guten Handelsmarke.

Flores Spartii Scoparii. Testevin empfiehlt neuerdings, den Rothlauf durch eine Abkochung von Besenginsterblüthen (100 bis 150 g auf 1000 Wasser, welcher 5 % Salicylsäure zugesetzt sind, zu behandeln. Mit dieser Abkochung werden Mulllappen getränkt, auf die von Erysipel befallenen Stellen gelegt und mit Guttaperchapapier bedeckt. Die Abkochung wirkt wegen des Gehaltes an Salicylsäure antiseptisch und in Folge des Gehaltes an Sparteïn auch anästhetisch, was von den Kranken ausserordentlich wohlthätig empfunden wird [2]).

Ueber den wichtigsten Bestandtheil des Perubalsams, das Cinnameïn oder Perubalsamöl machte bekanntlich H. Thoms[3]) schon im Vorjahre interessante und für die Werthbestimmung des Perubalsams werthvolle Mittheilungen. Verf. hat das Cinnameïn nun weiter studirt und fasst die Ergebnisse seiner neuesten Arbeiten über die hauptsächlichsten Bestandtheile des Balsams dahin zusammen: Das Cinnameïn oder Perubalsamöl besteht im Wesentlichen aus Estern der Benzoësäure und Zimmtsäure mit Benzylalkohol und einem bisher nicht aufgefundenen, angenehm honigartig duftenden Alkohol der Formel $C_{13}H_{22}O$, welchen er Peruviol zu nennen vorschlägt. Den von Delafontaine im Perubalsam beobachteten Befund von Zimmtalkohol (Styron) konnte Thoms nicht bestätigen. Wahrscheinlich hat Delafontaine den obigen

1) Notizbl. bot. Gart. Berlin II 1898. No. 16.
2) Bericht von E. Merck 1899. 3) Vgl. d. Ber 1898. S. 178.

Alkohol Peruviol in Händen gehabt. Iso- und Allozimmtsäure konnten in keiner der untersuchten Perubalsamsorten aufgefunden werden, hingegen wurde Vanillin, welches E. Schmidt im Perubalsam zuerst entdeckte, in allen geprüften Balsamsorten nachgewiesen. Eine im Perubalsam beobachtete Säure vom Schmelzpunkt 78—80° ist wahrscheinlich eine Dihydrobenzoësäure. Das Verhältniss der in echtem Perubalsam vorkommenden Zimmtsäure zur Benzoësäure entspricht annähernd 40 : 60 [1]).

Balsamum peruvianum. Nach den Prüfungen von Fromme ist es bei der Cinnameïnbestimmung nach Thomszur Erlangung unter sich gleichmässiger Zahlen bei den Parallelanalysen nothwendig, die Menge des zur Ausschüttelung benutzten Wassers genau einzuhalten und diese, sowie auch die Mengen der Natronlauge auf das kleinste Maass zu beschränken, da andernfalls ein immerhin nicht unwesentlicher Procentsatz Cinnameïn in der Flüssigkeit zurückgehalten wird. Fromme erhält besonders gut übereinstimmende Zahlen, wenn zuerst mit 25 cc, darauf mit 5 cc 2 %iger Natronlauge und dann mit 2 bis 5 cc Wasser ausgeschüttelt wird. Nach dem Stande der heutigen Balsamforschung scheinen Caesar u. Loretz [2]) folgende Punkte für die Prüfung des Perubalsams die wichtigsten zu sein: 1. Begrenzung des specifischen Gewichtes auf 1,136 bis 1,150. 2. Salpetersäureprobe mit einem benzolfreien Benzin unter Verwendung von 5 Tropfen Salpetersäure, spec. Gewicht, 1,38 ausgeführt. Die Färbung der ganzen Masse nach dem Eintritt der Reaction muss gelb bis bräunlichgelb sein. 3. Cinnameïngehalt nach Thoms mit den vorstehend angegebenen kleinen Abänderungen Minimalgehalt 60 %. 4. Die Identifizirung des Cinnameïns durch die Esterzahl, welche nicht unter 235 liegen soll.

Gehe u. Co. [3]) halten die Bestimmung des Cinnameïns und der Esterzahl für ausreichend zur Beurtheilung des reinen Balsams, d. h. für die Praxis, von der Bestimmung des Harzgehaltes ganz abgesehen. Sie haben in letzter Zeit so gearbeitet, dass sie eine gewogene Menge, etwa 2 g, Perubalsam mit der doppelten Menge Wasser und ebenso viel officineller Natronlauge übergiessen, gut durchschütteln und 100 cc Aether darauf geben. Nach wiederholtem kräftigem Durchschütteln lassen sie absetzen, pipettiren 50 cc Aether davon ab und verfahren damit in bekannter Weise. Sie konnten bei guten Balsamsorten 58 bis 62 % Cinnameïn, dessen Esterzahl nie unter 235 lag, constatiren. Waren diese Werthe erreicht, so gab auch die weitere Untersuchung des Balsams selbst wie des in Natronlauge gelösten Harzes stets zufriedenstellende Resultate. Die Cinnameïnbestimmung allein und die Identificirung durch die Esterzahl wird sich, und darauf möchten Verf. einen gewissen Werth legen, während einer Revision erledigen lassen.

---

1) Arch. der Pharm. 1899. No. 4.
2) Caesar u. Loretz, Handelsber. 1899. Sept.
3) Handelsbericht 1899. April.

Balsamum tolutanum. Die grösste Menge des Imports von Tolubalsam besteht gegenwärtig aus weichem, das heisst frischem Balsam, der bei Sommertemperatur zusammenfliessend und Eindrücken harter Gegenstände nachgebend, bei Wintertemperatur mehr oder weniger spröde ist und eine mehr braune, nicht braunrothe Farbe besitzt. Durch längeres Liegen oder durch kurzes Erwärmen im Wasserbade geht er unter einem Gewichtsverluste von 8 bis 10 % in den spröden Zustand über. Die Bevorzugung des harten Balsams seitens des Arzneibuches, wofür es an stichhaltigen Gründen fehlt, hat dazu beigetragen, dass die jetzt im Deutschen Drogenhandel befindlichen harten Balsame beinahe ausnahmslos mit Colophonium gehärtet sind, was nach der vom Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungsmethode nicht entdeckt wird. Denn auch echter Balsam ist nicht unlöslich in Schwefelkohlenstoff, sondern giebt an ihn bis zu 25 % ab. Andere behaupten sogar, dass es Sorten gebe, die sich bis zu 80 % darin lösen; doch scheint es Gehe & Co. fraglich, ob auch die untersuchten Balsame sämmtlich echt waren. Das fünfmalige Kochen des Balsams mit Wasser, dem schliesslich beim sechsten Male Kalk zugesetzt wird, hat nur den Werth einer Identitätsreaction, steht aber, wenn man die Umständlichkeit des Verfahrens in Betracht zieht, nicht im richtigen Verhältnisse zur Wirkung und könnte, sofern die Löslichkeitsverhältnisse in Kalilauge und Schwefelkohlenstoff näher präcisirt werden, in Wegfall kommen. Gehe & Co. möchten deshalb für die Neuausgabe des Arzneibuches folgenden oder einen ähnlichen Wortlaut in Vorschlag bringen: „Der Harzbalsam der Toluifera Balsamum. Bräunlichgelbe bis braunrothe. halbflüssige oder beinahe feste, in dünnen Schichten durchscheinende, in der Kälte brüchige Masse von feinem Wohlgeruche und aromatischem, säuerlichem, nur wenig kratzendem Geschmacke. Tolubalsam ist löslich in Chloroform, Weingeist und in Kalilauge, die mit 4 Theilen Wasser verdünnt ist. Schwefelkohlenstoff löst von 100 Theilen Balsam nicht mehr als 30 Theile, wenn er bei 30 bis 35° eine halbe Stunde lang mit dem Balsam erwärmt wird. Der nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs verbleibende Rückstand muss beim Uebergiessen mit Schwefelsäure eine rein bluthrothe Färbung annehmen" [1]).

Piperaceae.

Die Pfeffercultur in Assam wurde von C. Basu [2]) geschildert. Die Angaben sind um so interessanter, als es nicht allgemein bekannt ist, dass Pfeffer in Assam als Gartenpflanze vielfach angebaut wird und in gewissen Mengen zum Verkauf gelangt. Man kennt in Assam nur eine Varietät von schwarzem Pfeffer; die

1) Gehe u. Co. Handelsbericht 1899. April.
2) Brit. and Colon. Drugg. 34, 1898. No. 18.

Samen sind etwas kleiner als die aus Calcutta stammenden, dagegen schärfer, als diese, wahrscheinlich weil sie frischer sind. Die Pflanze rankt in Assam in der Regel an Betel-, Mango- oder Artocarpus-Blumen, meist an Areca Catechu. Die Ranken entstehen entweder durch Wurzelausschlag oder entspringen aus dem Stamm. Die Vermehrung geschieht durch Absenker. Zur Regenzeit werden die jungen Pflanzen zu je einer an den Fuss des Schutzbaumes gesetzt. Zuerst muss der schlanke Stamm sorgfältig angebunden werden, später treibt er zahlreiche Luftwurzeln, die in die weiche Rinde des Stützbaumes eindringen und so der Pflanze Halt gewähren. In wenigen Jahren ist der Stamm des Stützbaumes mit einer dichten Masse grüner Blätter umgeben. Alljährlich erfordert die Pfefferpflanze zusammen mit der Betelnusspalme eine reichliche Düngung. Die Pfefferpflanze trägt drei bis fünf Jahre nach dem Einsetzen die ersten Früchte und giebt 20 Jahre lang Ernten. In jeder Pflanzung finden sich einige Sträucher, welche keine Blüthen produciren; man nennt sie „männliche" im Gegensatz zu den fruchttragenden, sogenannten „weiblichen". Die Blüthezeit fällt in den Mai, die Ernte in den December. Die Früchte werden gepflückt, sobald sie anfangen zu reifen; lässt man sie ganz reif werden, so fallen sie vielfach ab oder werden von Vögeln gefressen. Die Aufbereitung des Pfeffers findet auf zweifache Weise statt; entweder man lässt die Beeren einige Minuten in Wasser kochen, worauf man die Schalen durch Reiben der Beeren in einem Bambuskorbe entfernt, oder man lässt die Beeren nach dem Kochen einfach an der Sonne trocknen, wobei die Schaale zurückgehalten wird. Im ersteren Falle erzielt man ein weissliches, im letzteren ein schwarzes Handelsproduct.

Polygonaceae.

Von C. Hartwich [1]) lagen einige *Mittheilungen zur älteren Geschichte des Rhabarbers* vor. Das neuerdings [2]) wieder entdeckte Vorkommen von Rheum Rhaponticum L. auf dem Rilogebirge in Bulgarien war bereits im 17. Jahrhundert bekannt. Von dort erhielt Prospero Alpino in Padua durch den Arzt Franciscus Grassus in Ragusa die Pflanze und cultivirte sie. Auf diese Culturen in Padua ist wahrscheinlich der Anbau in verschiedenen anderen Gegenden (z. B. in England) zurückzuführen. Das Rhaponticum, welches ungefähr mit dem Beginn unserer Zeitrechnung in der römischen und griechischen Medicin auftritt, stammte wahrscheinlich von Rheum Rhaponticum ab. Die echte Rhabarber aus China hat man jedenfalls erst viel später kennen gelernt.

Die Rhabarberdroge von Rheum Franzenbachii. Zur Ent-

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm., 1899. S. 310.
2) Oesterr. botan. Ztschr. XLIX. No. 4 u. 5.



scheidung der Frage, ob die im hochasiatischen Gebiete (im Gebirgslande des nordwestlich der chinesischen Provinz Schen-Si gelegenen Theiles der Mongolei) vorkommende Pflanze Rheum Franzenbachii Münter als eine Stammpflanze der „echten" chinesichen Rhabarberwurzel anzusprechen sei, hat H. Moeller [1]) den Wurzelkörper eines im botanischen Garten zu Greifswald aus Samen gezogenen Exemplares dieser Pflanze untersucht. Der Wurzelkörper von Rheum Franzenbachii besteht hauptsächlich aus zahlreichen dicken Nebenwurzeln. Dieselben sind mit braunem Kork bedeckt, mehr oder weniger geringelt und mit besonders grossen Lentizellen versehen. Die dickeren Theile haben nur an einzelnen Stellen Wurzelzweige, während nach den Enden hin wiederholte Verzweigung häufig ist; vereinzelt sind auch Büschel von Wurzelfasern vorhanden. Einzelne dieser Nebenwurzeln sind beträchtlich gross; eine solche zeigte z. B. einen Durchmesser von 5,5 cm. Die Consistenz derselben ist fleischig weich, beim Zerschneiden tritt aus der Schnittfläche ein hell gefärbter Saft hervor. Nach der Entfernung der Nebenwurzeln blieb ein stark zerklüftetes unverhältnissmässig kleines Mittelstück übrig, welches einen Wurzelkopf vorstellte, an dessen Oberfläche beständig neue Achsenzweige hervorwachsen. Von letzteren entstehen dann einige Nebenwurzeln, die sich zum Theil durch besonders starkes Wachsthum verdicken. Der morphologische Aufbau des Wurzelsystems von Rheum Franzenbachii ist daher von den typischen Rhizomen von Rheum officinale Baill. und Rheum palmatum Linn. durchaus verschieden. Von letzteren Rheumarten unterscheidet sich Rheum Franzenbachii an sich durch ungetheilte Blätter; es gleicht am meisten Rheum undulatum. Die an der Luft getrockneten Theile der Wurzel hatten eine schwarzbraune Farbe angenommen und wiesen tiefe Längsfurchen auf. Eine der grössten Nebenwurzeln zeigte nur noch einen Durchmesser von 3,5 cm. Die ursprüngliche Schnittfläche war gelblich gefärbt, bei weiterem Abschneiden aber zeigte das ganze darunter liegende Wurzelgewebe braunrothe Färbung und besass zähweiche Consistenz. Die Rinde war bis 5 mm breit und — wie der Holzkörper — deutlich radial gebaut. Im Stammgebilde des Wurzelkopfes und in den Achsenzweigen fand sich Mark. Das Gewebe des Wurzelkopfes und der Achsenzweige zeigte ebenfalls rothbraune Färbung, welche hier dem Inhalt aller Markstrahlen eigen ist. In dem Mark der Achsentheile und in dem Holzparenchym der Nebenwurzeln finden sich zahlreiche Zellen mit Krystalldrusen von Calciumoxalat. In den Nebenwurzeln wie in sämmtlichen Achsengebilden ist die Anordnung der Gewebe vollständig radial, und in keinem Theile findet sich auch nur eine Andeutung jener Maserkreise, welche für die echte chinesische Rhabarberdroge typisch sind. Auch der Geruch und Geschmack der im Laufe des Sommers getrockneten Stücke erwies sich als wesentlich verschieden von

1) Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 1899.

der echten Droge. Es ist daher nach diesen Untersuchungen festzustellen, dass Rheum Franzenbachii als Stammpflanze für echte Rhabarberwurzel nicht angesehen werden kann.

Einer umfangreichen Arbeit von O. Hesse [1]) über *Rhabarberstoffe und damit verwandte Körper* entnehmen wir folgende Einzelheiten. Aus chinesische Rhabarber wurden durch Aether erhalten: Chrysophansäure, Emodin, Rhabarberon und Rheïn. Die Chrysophansäure, wie sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol etc. erhalten wird, ist meist noch nicht vollkommen rein, sondern enthält mehr oder weniger *Methylchrysophansäure*. Aus heissem Eisessig krystallirt die *Chrysophansäure* in kleinen gelben Blättchen; sie hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_4$. Wird sie mit starker Jodwasserstoffsäure erhitzt, so verwandelt sie sich vollständig in Chrysophanhydroanthron $C_{15}H_{10}O_4 + 4\,HJ = C_{15}H_{12}O_3 + H_2O + 4J$. *Emodin* krystallisirt aus heisser verdünnter Essigsäure mit 1 Mol. Krystallwasser $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$ und stimmt mit dem Emodin aus Faulbaumrinde völlig überein. *Rhabarberon* $C_{15}H_{10}O_5$ bildet kleine, gelbe, bei 212° schmelzende Blättchen. Es ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alhohol.

Ueber Farbstoffe einiger Rumexarten. Während früher Grothe behauptete, dass der gelbe Farbstoff mehrerer Rumiceen Chrysophan- bezw. Chrysophensäure sei, und dass derselbe mit Zinn- oder Thonerdebeize behandelte Zeuge schön und dauerhaft färbe, wies später Liebermann nach, das Chrysophensäure Zeuge nicht anfärbe, sodass der fragliche Farbstoff ein anderer sein müsse. Nach den Untersuchungen von O. Hesse [2]) enthalten die Wurzeln von Rumex nepalensis, R. palustris und R. obtusifolius einen schön gelben Farbstoff, das Nepodin: $C_{18}H_{16}O_4$, welcher sicher von der Protocatechusäure herzuleiten ist und Zeuge echt ausfärbt. In der Wurzel von R. obtusifolius findet sich ausserdem noch Lapodrin: $C_{18}H_{16}O_5$, das homolog zu Trimethylanthragallol ist und ebenfalls Zeuge schön gelb anfärbt. Besonders in der Wurzel von R. nepalensis ist das Nepodin in grösserer Menge enthalten, und in Indien wird diese Wurzel zum Gelbfärben von Zeugen viel benutzt.

Vergiftung mit Sauerampfer. H. Eichhorst [3]) berichtete über eine tödtlich verlaufene acute Nierenentzündung in Folge des Genusses von Sauerampfer. Der Genuss junger Blätter des Sauerampfers, Rumex acetosa, wird wohl allgemein für unschädlich gehalten, obwohl in weiten Kreisen bekannt ist, dass dieselben die giftige Oxalsäure enthalten. Dass der Genuss von Sauerampfer nicht ungefährlich ist, beweist aber der oben erwähnte Fall, sowie noch ein anderer ähnlicher Fall, der sich im Vorjahre in Deutschland zutrug. Bei dieser Sauerampfer-Ver-

1) Liebigs Ann. Chem. 1899, 309, 32.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1899. S. 703.
3) Deutsch. med. Wochenschr. 1899. 449.

giftung war der Harn des Kranken von blutrother Farbe, fast undurchsichtig trübe, mit starkem Bodensatz, sauer, reich an Eiweiss (14 ‰ nach Esbach), und zeigte 1,027 spec. Gewicht. Der Bodensatz enthielt reichlich Blutkörperchen, welche theilweise ausgelaugt waren, Nierencylinder, Epithelzellen der Harncanälchen. L. Lewin [1]) hält den von Eichhorst geschilderten Fall nicht für einwandsfrei und den Beweis für die Giftigkeit des Sauerampfers noch nicht für erbracht. Er schliesst mit folgendem Satze: „Wären die Rumexarten als giftig im toxikologischen Sinne anzusprechen — und alle enthalten Kaliumoxalat und alle werden in derselben Weise in der Welt roh und als Gemüse genossen — so würden wohl mehr und gewichtigere Berichte über Vergiftungen dadurch vorliegen, als die jetzt vorhandenen, die nicht geeignet sind, dieses Nahrungsmittel in Verruf zu bringen.“

Den Gehalt an *Oxalsäure im Sauerampfer* bestimmte G. Fleury [2]). Er fand in 100 g frischem Ampfer 1,11 g der Säure.

Proteaceae.

Roeser und Puaux [3]) prüften das *Gummi* der ursprünglich in Australien einheimischen, jetzt im nordafrikanischen Küstengebiete acclimatisirten Proteacee *Grevillea robusta*. Das an diesem Baume exsudirte Gummi bildet längliche Streifen oder rundliche Massen, ist Anfangs weisslich, später gelblich und noch häufiger röthlich, geruchlos, von adstringirendem Geschmack und schwer pulverisirbar. In Wasser quillt es Anfangs auf, giebt aber nach einiger Zeit eine klare Lösung, die von 95° Alkohol reichlich in grossen Flocken gefällt wird. Auch Bleiessig fällt sie nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak. Eisenchlorid färbt sie beim Erhitzen braun. Das rohe Gummi enthält 15 % Wasser, dass bei 100° getrocknete liefert 3 % Asche, 1,59 % arabinsauren Kalk, 23,6 % Schleimsäure. Beim Behandeln mit Mineralsäuren giebt das Gummi gleichzeitig Galactose und Arabinose, und zwar letztere überwiegend.

Ranunculaceae.

Ueber die *Aconitumarten der Vereinigten Staaten* berichtete Coville [4]). Neben Aconitum Napellus, welches als Gartenpflanze sehr verbreitet ist, finden sich fünf Species. Die verbreitetste und häufigste Art ist Aconitum Columbianum Nutt, deren englische Bezeichnungen unseren deutschen Namen Eisenhut, Sturmhut, Wolfsbohne, Mönchshut, Mönchskappe entsprechen. Sie findet

1) Deutsch. med. Wochenschr. 1899. 485.
2) Rép. de Pharm. 1899. S. 388.
3) Journ de Pharm. 1899, Nov. 1. S. 398.
4) Bulletin of U. S. Departement of Agriculture d. Pharm. Ztg. 1899.

sich in lichten Waldungen, von Washington und Oregon südwärts bis Lake County in Californien und den südlichen Sierra Nevadas (zerstreut in Arizona) und ostwärts bis Montana, Wyoming, Colorado und Süd-Dakota.

Die Giftwirkung der Anemone nemorosa besprachen G. Müller und C. Krause[1]). Die Verfasser operirten mit frischen, blühenden und mit fruchttragenden Exemplareu, Presssaft aus blühenden und fruchttragenden Pflanzen, Destillat aus blühenden Exemplaren, Wurzelauszügen etc. Nach den an Hausthieren angestellten Versuchen kommt der Anemone nemorosa eine eigentliche Giftwirkung nicht zu. Die Hauptwirkung der Pflanze ist eine harntreibende, ohne jedoch Nierenentzündung hervorzubringen. Eine weitere Wirkung der A. nemorosa ist auf die Milchdrüsen gerichtet, welche in einem Zustand der Congestion versetzt werden, so dass Blutmelken in mässigem Grade eintritt. Es handelt sich dabei vermuthlich um überaus flüchtige Riechstoffe, welche sich auch während der Verarbeitung der frischen Pflanzen unangenehm bemerkbar machen (Anemonencampher B.).

Holmes[2]) wiess nach, dass bis auf den heutigen Tag noch Unsicherheiten über die Rittersporuart herrschen, welche die Semina Staphisagriae liefert, und dass die in den botanischen Gärten des Continentes als *Delphinium Staphisagria* L. gezogene Pflanze weder die Stephanskörner des Handels liefert noch mit dem Delphinium Staphisagria von Linné übereinstimmt. Holmes hat die im Besitze der Linné'schen Societät befindlichen Originalpflanzen identisch mit lebenden Exemplaren gefunden, die er aus den Districten, wo die Pflanze cultivirt wird, erhielt und welche sich schon durch starke Behaarung des Stengels und der Blattstiele, hellblaue Färbung der Blumen mit breit elliptischen Kelchblättern und sehr kurzen, nicht über 2 Linien langen Sporen von den früher von ihm aus Samen botanischer Gärten des Continents erzogenen Pflanzen unterschieden, die bestimmt zu Delphinium pictum Willd. gehören. Auf eine Verschiedenheit deuten übrigens schon die Samen der letzteren hin, die viel kleiner als die officiellen Läusekörner sind und nicht die graue Farbe der Droge zeigen. Für deutsche Pharmakognosten ist die Thatsache, dass man in den botanischen Gärten Delphinium pictum mit Delphinium Staphisagria verwechselt hat, übrigens nichts Neues, da schon vor nahezu 70 Jahren Nees von Esenbeck auf die Verwechslung von Delphinium Staphisagria und D. pictum hinwies. Später hat dann freilich Wenderoth eine gewisse Verwirrung dadurch angerichtet, dass er die aus den echten Stephanskörnern gezogene Pflanze für eine besondere, von der Staphisagria abweichende Art erklärte und sie mit dem Namen Delphinium officinale belegte. Den wesentlichen Grund, dass sich Delphinium

1) Arch. der Thierheilkunde Heft 4/5.
2) Pharm. Journ. 1899, Juli 29. S. 93.

Staphisagria nicht in den botanischen Gärten des Continentes und auch Englands befinde, sucht Holmes mit Recht in dem Umstande, dass die echte Pflanze das Klima weniger gut tolerirt. Die Abbildung in dem alten Nees ist nach Holmes die beste, welche bisher von der echten Staphisagria gegeben ist, während er die Abbildung in Köhler's Medicinalpflanzen wegen der graublauen bezw. dunkelvioletten Blumen mit grüner Spitze und der geringen Behaarung der Stiele bemängelt. Von deutschen Botanikern hat übrigens Karsten an dem Delphinium officinale unter Hinweis auf die drüsige Behaarung als einer neben Delphinium Staphisagria im südlichen Europa vorkommenden Art festgehalten. Nach Holmes fehlen aber an der echten Staphisagria mit hellblauen Blumen die Drüsenhaare keineswegs, vielmehr sagt er ausdrücklich: Stiel und Blattstiele waren dicht bedeckt von breiten, langen, weichen, mit kurzen Drüsenhaaren untermischten Haaren, was ganz dem „villosum et villoso-glanduliferum“ von Wenderoth entspricht. Man wird deshalb unter den Rittersporнen mit bauchigem Balgcapseln die kurzspornigen und stark behaarten Delphinien, da doch die Farbe der Blumen nicht als ein specifisches Kennzeichen gelten kann, zweckmässig als Delphinium Staphisagria L. zusammenfassen müssen. Dementsprechend wird man auch nach Huth's Vorgange die durch einen längeren Sporn ausgezeichneten, nur flaumigen Ritttersporne mit bauchigen Balgcapseln, die man bisher als Delphinium pictum Willd. und D. Requieni D. C. unterschieden hat, als eine Art anzusehen haben. Holmes hat sich bei der Seltenheit von D. Requieni in den englischen Herbarien nicht getraut, die Frage zu entscheiden, betont aber, dass die 5—7 linearen Segmente der oberen Blätter sich wesentlich von den 3 länglich lanzettlichen Blattzipfeln von Staphisagria unterscheiden und dass die Balgcapseln weniger bauchig sind.

In den *Samen von Delphinium Staphisagria* sind an Alkaloïden bislang aufgefunden worden: das Delphinin $C_{22}H_{35}NO_6$, das Delphinoïdin $C_{42}H_{68}N_2O_7$, das Delphisin $C_{27}H_{46}N_2O_4$ (?) und das Staphisagrin $C_{22}H_{33}NO_5$. In den Rückständen von der Fabrikation dieser Alkaloïde hat F. B. Ahrens [1]) ein neues Alkaloïd aufgefunden, welches er Staphisagroïn nennt und für das er die Zusammensetzung $C_{40}H_{46}N_2O_7$ ermittelte. Während die vier erstgenannten Basen sich sämmtlich leicht in Chloroform lösen, löst sich das Staphisagroïn darin fast nicht. Dasselbe ist ein amorphes weisses Pulver mit schwachem Stich in's Gelbliche; es schmilzt bei 275—277° und ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Von verdünnter Salzsäure wird es leicht aufgenommen. Das Pikrat $C_{40}H_{46}N_2O_7 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$ ist ein lichtgelbes, bei 215—216° unter Zersetzung schmelzendes Pulver. Das Golddoppelsalz $C_{40}H_{46}N_2O_7 . 2HCl . 2AuCl_3$ ist ein ein amorpher mattgelber Niederschlag, fast unlöslich und bis 275° unschmelzbar.

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899. 1581 u. 1696.

Ein oxydirendes Ferment in Stengeln und Blättern von Helleborus hat Vadam[1]) dadurch gefunden, dass der Saft Guajactinctur bläut und Diphenollösungen bräunt. Auf Zusatz von Alkohol fällt ein Ferment, welches dieselben Reactionen zeigt. Beim Erhitzen verliert es die oxydirenden Eigenschaften. Bringt man 50 cc 1%ige Resorcinlösung mit 20 cc Pflanzensaft zusammen, so entweichen bis 12 cc Kohlensäure. Die Asche des Fermentes enthält Eisen; Mangan konnte nicht nachgewiesen werden.

Rhizoma Hydrastis. Ausser den bekannten Verfälschungen mit den Wurzeln von Collinsonia, Jeffersonia, Stylophorum und Trollium fand C. Hartwich[2]) noch vieles Andere, z. B. Wurzeln von Aristolochia Serpentaria L., Moose, Bruchstücke von Samenschaalen, Lehm, kleine Steine, Bindfadenstücke. Die Zusätze betrugen zuweilen 50% der Droge.

In Bezug auf *Hydrastis Canadensis* haben Untersuchungen von A. R. L. Dohme und Hermann Engelhard[3]) zu dem Resultate geführt, dass das Rhizom mit oder ohne Wurzeln den gleichen Hydrastingehalt (2—3%) hat. Im Herbst enthalten Wurzelstock und Wurzeln weniger, auch tritt ein zweites Alkaloïd auf, das Canadin zu sein scheint. Am alkaloïdreichsten ist die Pflanze im Frühling.

Bestimmung von Hydrastin und Berberin in der Hydrastiswurzel. Wenn man eine schwache Lösung von Hydrastin mit einem grossen Ueberschuss von Jodlösung versetzt, so bildet sich ein dunkelbrauner, schwer in Aether, Benzol oder kaltem Chloroform, leichter in heissem Chloroform, Alkohol und Alkoholäther, sowie Alkoholchloroform löslicher Niederschlag von Hydrastinhexajodid: $C_{21}H_{21}NO_6HJ.J_5$. Krystallisirt konnte dasselbe bisher nicht erhalten werden. Auf diese Beobachtung, sowie auf die leichte Löslichkeit des Hydrastins im Aether gründen Gordin und Prescott[4]) ein Verfahren zur Werthbestimmung der Hydrastiswurzel. Gleichzeitig benutzten sie die Schwerlöslichkeit des Berberins in Aether, sowie die Unlöslichkeit des Berberinhydrojodids in Wasser und die Beobachtung, dass die verdünnte Lösung eines Berberinsalzes nach Zusatz der 10—15fachen Menge Aceton und überschüssiger Natronlauge, beim Schütteln in etwa 15 Minuten sämmtliches Alkaloïd als Berberinaceton ausscheidet. Dieses Berberinaceton zersetzt sich beim Kochen mit Mineralsäuren unter Abscheidung von reinem Berberin.

Bestimmung des Hydrastins. Man verfährt nach Gordin und Prescott in folgender Weise: 10 g der fein gepulverten Wurzel werden mit einigen Cubikcentimetern einer Mischung aus 5 Vol. Ammoniakflüssigkeit 5 Vol. Alkohol und 30 Vol. Aether zu einer Paste verarbeitet, in ein gut verschliessbares Gefäss gefüllt und

---

1) Chem. Ztg. 1899. Rep. 179. 2) Pharm. Post 1899. 427.
3) Americ. Journ. Pharm. Octob. 1899. S. 498.
4) Pharm. Ztg. 1899. S. 469.



noch soviel der Ammoniakmischung zugegeben, dass die Masse ganz bedeckt ist. Dann stellt man gut verschlossen 12 Stunden bei Seite, worauf man durch Einleiten von Luft alles Ammoniak vertreibt und das Gefäss 5—6 Stunden in einen Vacuumexsiccator über Schwefelsäure stellt. Das nunmehr trockene Pulver wird dann mit etwa 40—50 cc absolutem Aether im Soxhlet extrahirt, bis das Ablaufende nach Verdunstung des Aethers und Ansäuern mit Mayer's oder Wagner's Reagens keine Alkaloïde mehr erkennen lässt, und das ätherische Extract in eine Porcellanschaale gegossen. Das nunmehr leere Extractionskölbchen spült man mit 2%iger Schwefelsäure nach, giebt dieses saure Spülwasser zu dem Aether und lässt nun bei etwa 30° abdunsten, bis aller Aether verschwunden ist. Der Rückstand wird in ein 100 cc-Gefäss gefüllt, die Schaale gut nachgespült und dann auf 100 cc aufgefüllt. Man hat so eine Lösung von Hydrastinsulfat, von welcher je 10 cc einem Gramm des Rhizoms entsprechen. Zur jodometrischen Bestimmung des Hydrastins lässt man dann 20 cc (= 2 g Droge) in eine 100 cc-Flasche zu 20—40 cc Jodlösung zufliessen und titrirt, wie es von den Verfassern für die Atropinbestimmung früher angegeben wurde [1]). Zur gewichtsanalytischen Bestimmung schüttelt man 20 cc der filtrirten Lösung mit Benzol und Ammoniak aus, wobei alle färbenden Substanzen in der wässrigen Flüssigkeit bleiben, während eine vollkommen farblose Lösung von Hydrastin in Benzol erhalten wird. Man filtrirt die Benzolschicht ab, wäscht gut mit Benzol nach und schüttelt dann die Benzolschicht mit durch H_2SO_4 angesäuertem Wasser aus. Schliesslich entzieht man der wässrigen Lösung das Alkaloïd mit Aether und Ammoniak, dampft die Aetherlösung im Dunklen ab, trocknet im Vacuum über Schwefelsäure und wägt.

Bestimmung des Berberins. Man trocknet den Rückstand im Soxhlet, indem man Luft hindurchsaugt und extrahirt dann mit 40 bis 50 cc Alkohol, bis das Ablaufende farblos erscheint. Das Alkoholextract giebt man in eine Schaale, wäscht den Extractionskolben gut mit heissem, mit etwas verdünnter Essigsäure angesäuertem Wasser nach, fügt dieses Waschwasser dann zu der Alkohollösung und erhitzt nun unter öfterem Zusatz von etwas Wasser so lange auf dem Wasserbade, bis sämmtlicher Alkohol verschwunden ist. Dann fügt man noch etwas Essigsäure hinzu, deckt gut zu, lässt erkalten und filtrirt in einen Erlenmeyer von 300 bis 400 cc Inhalt und wäscht gut nach. Darauf werden 6 bis 8 ccm Aceton zurückgegeben und hierauf Tropfen für Tropfen 10%ige Natronlauge, bis der sich bildende Niederschlag nicht mehr verschwindet und die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Der Kolben wird dann verschlossen, 10—15 Minuten lang in rotirender Bewegung erhalten und darauf 2—3 Stunden an einen kalten Ort bei Seite gestellt. Innerhalb dieser Zeit scheidet sich das Berberinaceton krystallinisch aus. Man giesst nun die über-

1) Dies. Bericht 1898. S. 453.

stehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht die Krystalle zweimal durch Dekanthiren und dann auf dem Filter, bis das Ablaufende farblos erscheint, durchsticht dann das Filter und spült den Niederschlag in den zuerst angewendeten Erlenmeyerkolben. Hierdurch wird jeder Verlust vermieden. Dann löst man den Niederschlag auf dem Wasserbade in 100 oder 200 cc Wasser, welchem 4—5 cc 5 %iger Schwefelsäure zugefügt wurden. Die so gewonnene Lösung wird nun (am besten in einer langhalsigen Flasche) unter Ersatz des verdampfenden Wassers 1½ bis 2 Stunden lang im Kochen erhalten, dann abgekühlt und in eine Litermessflasche gefüllt, welche bereits 100 cc 1/20-Normaljodkaliumlösung enthält. Man spült mehrmals gut nach, füllt schliesslich auf 1000 cc auf und lässt über Nacht stehen. 500 cc werden dann in eine andere Literflasche abfiltrirt, 50 cc 1/20-Normalsilbernitrat und etwas Salpetersäure zugefügt, auf 1000 cc aufgefüllt, durchgeschüttelt, filtrirt und 500 cc des Filtrates mit 1/40-Normalrhodanammonium zurücktitrirt (Eisenalaun als Indicator). Die doppelte Menge Cubikcentimeter von verbrauchtem Rhodanammonium entspricht der Anzahl der Cubikcentimeter an Jodkaliumlösung, welche das Berberin aus 10 g Hydrastiswurzel gebunden hat. Durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter 1/20-Normaljodkaliumlösung mit 0,167125 erhält man den Procentgehalt der Wurzel an Berberin, da je 1 cc 1/20-Normal-KJ = 0,0167125 g Berberin.

Rhamnaceae.

Zur Werthbestimmung der Frangularinde; von K. Dieterich[1]). E. Aweng[2]) hat gefunden, dass die Frangularinde leicht lösliche primäre und schwer lösliche secundäre Glykoside enthält, die beide abführend wirken. Die bei frischer Rinde beobachtete unerwünschte Wirkung ist nach Aweng auf ein Ferment zurückzuführen, welches beim Erhitzen der Rinde auf 100° oder bei Behandlung derselben mit Dampf zerstört wird. Er fand dann weiter, dass die primären und secundären Glykoside durch ihre verschiedene Löslichkeiten ungefähr bestimmt werden können. Verf. hat nun einige Rinden nach dem Awengschen Verfahren untersucht und erzielte folgende Ergebnisse:

	Primäre Glykoside (ber. auf	Secundäre wasserfreie Subst.)
1. Ganz frische Rinde	15,79 %	17,18 %
2. Handelswaare	16,59 „	15,088 „
3. Alte Rinde	15,94 „	15,23 „
4. Rinde 1. 48 Stunden bei 100° getrocknet	16,16 „	17,64 „

Vergleicht man diese Zahlen, so scheinen doch — entgegen Awengs Annahme — auch Rinden vorzukommen, bei denen nicht

1) Pharm. Centralh. 1899, S. 277. 2) dies. Ber. 1898, S. 185.

die primären Glykoside die secundären, sondern umgekehrt die secundären die primären überwiegen. Bei den alten abgelagerten Rinden trifft aber die Awengsche Beobachtung zu. Mit dem Vorhandensein des Ferments hängt der Gehalt an primären und secundären Glykosiden und ihr Verhältniss zu einander, wie die Untersuchung der bei 100° getrockneten Rinde zeigte, nicht zusammen. Das Trocknen hat auf den Gehalt an wirksamen Bestandtheilen keinen Einfluss. Man trockne also jede Faulbaumrinde vor dem Dispensiren und Verarbeiten 48 Stunden bei 100° C., wodurch das schädliche Ferment zerstört und auch frische Rinde brauchbar wird. — Die Fluidextracte, nach Awengs Vorschrift hergestellt, waren sehr wenig haltbar. Es trat bald Trübung und Gährung ein.

Ueber Frangulapräparate; von E. Aweng[1]).

Die wirksamen Bestandtheile der Cortex Rhamni Purshiani theilt Smeets[2]) in wasserlösliche und wasserunlösliche. Zu letzteren gehört das Glykosid Frangulin, welches sich bei der Hydrolyse in Emodin und Rhamnose spaltet. Den durch Dohme und Engelhardt[3]) unter der Bezeichnung Purshianin beschriebenen Inhaltsstoff der Cascara sagrada hält Verf. für durch Frangulin verunreinigtes Emodin. Durch Extraction des Drogenpulvers mittelst Aceton kann man demselben die genannten in Aceton, Spiritus dilutus und Aether löslichen, in Wasser aber unlöslichen Bestandtheile entziehen. Will man die wasserlöslichen Stoffe der Droge bestimmen, so hat man dieselbe nach der Erschöpfung mittelst Aceton in gut getrocknetem Zustande mit Wasser zu extrahiren und das Percolat zu einem flüssigen Extract einzudampfen. Man versetzt dasselbe mit starkem Alkohol, filtrirt von dem Niederschlag ab, dampft das Filtrat bis auf ein kleines Volumen ein, fügt wieder starken Weingeist hinzu und filtrirt. Das Filtrat wird dann mit soviel Aether geschüttelt, dass unter Beihülfe des gegenwärtigen Spiritus die wässerige Lösung sich gerade noch mit dem Aether mischt. Dabei setzte sich ein brauner Niederschlag zu Boden. Nach dreimaliger Behandlung mit neuem Aether entstand jedoch ein gelber, flockiger Niederschlag, der gesammelt und auf dem Wasserbad getrocknet wurde. Die nähere Untersuchung desselben ergab, dass es Xantorhamnin war. Bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure ergab dasselbe Rhamnetin und Rhamnose neben einer schwarzen, klebrigen Masse, die wahrscheinlich nur als durch das Kochen mit Schwefelsäure unlöslich gewordenes Xantorhamnin zu betrachten sein wird.

In *Cortex Rhamni Purshianae* hat Leprince[4]) neben einem eigenthümlichen Stoffe noch die Anwesenheit von Chrysarobin, Chrysophansäure und Emodin constatirt. Chrysophansäure ist

---

1) Pharm. Centralh. 1899. 324. vergl. dies. Ber. 1898. 185.
2) Pharm. Weekbl. v. Nederl. 35, No. 37 u. 39.
3) Journ. of Amer. chim. Soc. 1898. 534.
4) Compt. rend. 129, S. 60.

übrigens auch früher schon von Limousin als Bestandtheil von Cascara Sagrada angegeben worden.

Rhizophoraceae.

Das *Rindenextract von Brugiera gymnorrhiza,* eines Mangrovebaumes, welches unter der Bezeichnung Cay-Day in den Handel kommt, ist nach C. Piquet[1]) geeignet, das Catechuextract in jeder Beziehung zu ersetzen. Dieser Mangrovebaum ist in Französisch-Cochinchina angepflanzt und eine ausgedehnte Anpflanzung desselben seitens der französischen Regierung beabsichtigt.

Rosaceae.

Eine neue Untersuchung der Flores Koso der eine historische Uebersicht der Entwicklung der Kosoforschung vorangeschickt ist, verdanken wir J. Kondakow und N. Schatz[2]). Aus der Gesammtheit des historischen und experimentellen Theiles der Arbeit ist ersichtlich, dass nicht alle Bestandtheile der Kussoblüthen bisher isolirt worden sind. Welcher von den bis jetzt aus den Kussoblüthen isolirten Bestandtheilen wurmabtreibend wirkt, ist noch unbekannt. Zur Entscheidung dieser practisch wichtigen Frage, gedenken die Verff. die wurmabtreibende Wirkung des amorphen Kosins, des Kosotoxins und derjenigen neutralen Körper zu prüfen, welche von den früheren Forschern ignorirt oder fortgeworfen wurden. Aus dem experimentellen Theile dieser Untersuchung ist genügend ersichtlich, dass das Kosin gleich der Filixsäure in zwei Modificationen, einer amorphen und einer krystallinischen vorkommen kann. Welche Wirkung die amorphe Modification auf die Eingeweidewürmer hat, werden erst weitere Versuche zeigen. Da das Kosotoxin beim Zerspalten krystallinisches Kosin und Fettsäuren (darunter Buttersäure?) giebt, so wird man es später wahrscheinlich durch die Synthese dieser Zersetzungsproducte in reinem Zustande gewinnen können.

Ueber Glykoside und Enzyme in den Wurzeln einiger Spiraea-Arten berichtete M. W. Beyerinck[3]).

In *den Hagebutten (Fructus Cynosbati),* die im französischen Code noch immer officinell sind, obschon die daraus bereitete Conserve wohl niemals zur Anwendung kommt, haben Emile Bourquelot und H. Hérissey[4]) das Vorhandensein von 20—25 % Pectin nachgewiesen. Das Pectin der Hundsrose ist rechtsdrehend, giebt beim Behandeln mit Salpetersäure Schleimsäure und mit Schwefelsäure Arabinose.

Rubiaceae.

Chinarinden. Die Chinarinden wild wachsender Bäume werden von

1) Schweiz. Wchschr. 1899. 313. 2) Arch. der Pharm 1899. Hft. 7.
3) Centralbl. f. Bacter. etc. II, 1899. 428; Pharm. Centralh. 1899. 534.
4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1899, Juli 1, S. 5.

Tag zu Tag theurer und seltener, und auf Ceylon, in Vorderindien, Java, Afrika und im Heimathslande selbst cultivirte Rinden sehen ihre Preise stetig sinken. Auf Ceylon hat sich die Production von 1875—1887 von 16000 englischen Pfund auf 11798000, in Indien von 1880—1899 von 699000 auf 3074000, auf Java von 1883—1889 von 1104000 auf 4415000 Pfund erhöht und diesem enormen Aufschwung folgte ein Sinken des Chininpreises von 400 Mk. auf 24 Mk. Die Chinacultur hatte aber nicht allein ein Anwachsen der Chinamenge, sondern auch eine Zunahme der Güte der Rinden in Bezug auf den Alkaloïdgehalt zur Folge. Die Vornahme von Kreuzungen, die Vermehrung durch Propfreiser, das Innehalten einer bestimmten Baumhöhe, das Aussuchen der Klimate je nach ihrer Feuchtigkeit u. s. w. hat vorzügliche Resultate ergeben. Cinchona officinalis liefert jetzt z. B. Rinden von 5 % Alkaloïdgehalt gegen 1—2 % der wilden Rinden; die Ledgeriana, eine Hybridationsform aus Cinchona micrantha und Calisaya, kommt jetzt mit 13 % Alkaloïd, 8—9 % allein Chinin vor. Eine Folge der Cultur ist weiter, dass die neuen Pflanzen so sehr von den Aeltern abweichen, dass ihre Classification unmöglich oder aufs Aeusserste erschwert wird, dass sie im Uebrigen mit der Zunahme des Alkaloïd- und Harzgehaltes an ihrem Gehalt an Aroma Einbusse erlitten haben. Die einzige Methode, die augenblicklich bei der Schätzung der Rinden in Betracht kommen kann, ist die chemische Analyse. Nach ihren Ergebnissen stellen sich die Handelsrinden jetzt in folgenden Gruppen dar: Succirubra von Java hat 6—8 % Alkaloïde, 2—3 % Chininsulfat. Sie giebt durchschnittlich 20 % sehr schönes, gut lösliches Extract und kostet etwa 1 Mk. Loxa von den portugiesischen Colonien in Afrika (St. Thomas) hat 5—6 % Alkaloïde, 2—2½ % Chininsulfat; ihr Extract ist minder werthvoll, sehr harzig. Sie kostet ebenfalls etwa 1 Mk. Loxa von den Nilgiris hat 4 % Alkaloïde, 1—1½ % Chininsulfat, giebt 20—22 % gutes Extract, kostet etwa 75 Pfg. Calisaya von Bolivia hat 5—6 % Alkaloïde, 3—4½ % Chininsulfat, giebt wenig Extractausbeute, 10—12 % nur, und kostet etwa 1 Mk. Masson glaubt, dass es angezeigt wäre, mit der alten Nomenklatur zu brechen und nur eine China, ein wässeriges und ein spirituöses Extract und ein Pulver zu führen. Das Extract müsste im Vacuum bereitet sein, um die leicht veränderlichen Bestandtheile intact zu halten [1]).

Ueber einige neue Muster der Chinarinden; von C. Hartwich [2]). Auf der Herbstversammlung des Apothekervereins des Cantons Zürich demonstrirte Verf. zunächst zwei Muster von Chinarinden aus Südamerika. Beide ähneln der alten flachen Calisaya ausserordentlich, unterscheiden sich von ihr nur durch eine wenig hellere Farbe. Die eine wird auch als Calisaya bezeichnet, die andere als China von Cochamba. Beide Rinden sind

1) Journ. de Chimie et de Pharm. 1899, S. 200.
2) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, S. 25.

durchaus minderwerthig, die Calisaya enthält 1,5 %, die China von Cochamba 1,8 % Alkaloïde. Chinin ist in beiden durch die Talleiochinreaction nicht nachzuweisen. Auch die mikroskopische Untersuchung bestätigt, dass beide Rinden zur Calisaya nicht gehören. Beide unterscheiden sich von der flachen Calisaya durch das Vorhandensein von Steinzellen, die Zellen der Markstrahlen sind mehr radial gestreckt, der Durchmesser der Fasern erreicht bei der sogen. Calisaya 132 μ, bei der Cochamba 136 μ, bei echter Calisaya 112 μ. Die neuen Rinden sind auch wohl nicht identisch; bei der sogen. Calisaya stehen die Fasern in kleinen gedrängten Gruppen zusammen, wogegen sie bei der Cochamba fast immer einzeln stehen. Die beiden Rinden scheinen zu den „gelben Rinden" zu gehören, wofür auch die helle Farbe spricht, speciell ist eine zum Vergleich herangezogene Maracaïborinde, deren Fasern 132 μ messen, von der falschen Calisaya nicht zu unterscheiden. Verf. weist auf die Wichtigkeit der Prüfung von Chinarindenpulver und galenischen Präparaten aus Chinarinden für die Apotheker hin, welche sich nicht dazu entschliessen können, diese Präparate selbst herzustellen. Die dritte Rinde von der Insel S. Thomé, die in Hamburg wenig geschätzt wurde, enthielt 8,025 % Alkaloïde und 4,96 % Chinin. Sie bestehen aus kleinen, ca. 5 cm langen und etwa ebenso breiten Stücken, die bis 3 mm dick sind, Farbe rothbraun, hier und da mit weisslichen Korkflecken. Der Bau ist charakteristisch. Die Saftschläuche sind reichlich vorhanden, innerhalb derselben liegen vereinzelt kleine, stark verdickte primäre Fasern. Die secundären Fasern erreichen einen radialen Durchmesser von 96 μ, sie sind stark nach dieser Richtung gestreckt, meist stehen sie einzeln, selten in kurzen Radialreihen. Auffallend ist ihre geringe Zahl. Die Markstrahlen sind bis 4 Zellreihen breit, die einzelnen Zellen kaum radial gestreckt. Oxalatzellen spärlich. Das wenig ansprechende Aeussere macht sie zum Verbrauch in Apotheken nicht sehr geeignet. Von Dr. Hinneberg in Altona erhielt Verf. noch eine falsche Chinarinde, die aus Ostasien stammen sollte und in Amsterdam angekommen war. Genau dieselbe Rinde wurde dem Verf. aus dem Colonial-Museum in Harlem überwiesen mit dem Bemerken, dass die Rinde von Padang auf Sumatra stamme. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass es sich um die Rinde einer Simarubacee handelt, die aus Mangel an Vergleichsmaterial nicht identificirt werden konnte. Wie Greshoff mittheilen konnte, ist die Rinde in Kew als die der Simarubacee Samandura (Samadera) indica Gärtner bestimmt worden, die als Fiebermittel Verwendung findet.

Auch *über einige falsche Chinarinden* berichtete C. Hartwich[1]). Das Auftreten solcher Rinden bringt Hartwich mit dem Umstande in Zusammenhang, dass seit einigen Jahren wieder reichlicher Chinarinden aus Südamerika in den Handel kommen.

Rinde 1, bezeichnet als Pseudo-China von Südamerika; als

1) Arch. der Pharm., Bd. 236, 1898, Heft 9.

wahrscheinliche Stammpflanze ist die Gattung Stenostomum angegeben. Wenig gewölbte, etwa 1,5 mm dicke Stücke. Aussenseite mit grauer, in kleine, unregelmässige Felder zersprungener Bedeckung. Innenseite schwärzlichbraun, sehr zart gestreift. Bruch fast ganz eben, nur in der Mitte etwas kurzsplitterig. Querschnitt unter der Lupe fein radial gestreift, Geschmack stark bitter. Unter dem Mikroskop sieht man, dass die primäre Rinde fehlt. Mit den Baststrahlen wechseln die 1—3, selten 4 Zellreihen breiten Markstrahlen ab, in denen sich vereinzelte Steinzellen finden. In den schmalen Baststrahlen fallen neben Parenchym und den sklerotischen Elementen (meist typischen Stabzellen) die Siebröhren auf, deren Platten einfach, wenig geneigt und mit deutlich sichtbaren Durchbohrungen versehen sind. Der Bast ist bedeckt mit einer bis 14 Lagen dicken Zellschicht, deren Zellen radial genau übereinanderstehen und flach tafelförmig gestaltet sind, aber nicht den Charakter des Korkes, sondern eines Phelloderms zu haben scheinen, insofern, als kein Phellogen erkennbar ist. Ueber dieser Schicht sieht man zuweilen eine einfache oder mehrfache Schicht stark verdickter Korkzellen. Der Verf. konnte die Rinde mit einer anderen identificiren, die er als „China bicolorata“ oder „Falsche Tecamon-Rinde“ erhalten hatte und von einer Ladenbergia-Art abstammen sollte. Früher war die Rinde sehr geschätzt. Das Studium der Litteratur verbunden mit vergleichenden Beobachtungen ergab, dass die fragliche Rinde wahrscheinlich von Antirrhoea verticillata DC. abstammt. Sie enthält, wie im Hartwich'schen Laboratorium von Siegfried gefunden wurde, in geringer Menge ein Alkaloïd, welches mit Chinin oder Cinchonin nicht identisch ist.

Rinde 2, unter dem Namen China cuprea erhalten, aus Bucamaranga in Columbien stammend. Die Untersuchung ergab, dass die fragliche Rinde mit China cuprea nicht identisch ist. Sie besteht aus unregelmässig zerbrochenen, flach rinnenförmigen, bis zu 0,6 cm dicken, rothbraunen Stücken, innen längsstreifig, aussen mit runzeliger Borke bedeckt, die, wo sie abgesprungen ist, die rothbraune Farbe des Bastes erkennen lässt. Hier und da zeigt die Rinde Auftreibungen mit Maserknollen. Geschmack rein bitter; die Rinde enthält Spuren eines Alkaloïds. Im Querschnitt zeigt sich eine dicke Korkschicht mit unverdickten, tafelförmigen Zellen (Borkebildung kommt nur in geringem Umfange vor), darunter die primäre Rinde mit zahlreichen Steinzellen und grossen Milchsaftschläuchen. Die secundäre Rinde zeigt breite Bast- und 2—3reihige Markstrahlen. In den Baststrahlen sind die Siebröhren wenig deutlich zu erkennen; es scheint, als ob die Siebplatten sehr stark geneigt sind und leiterförmig angeordnete Porenfelder haben. Besonders charakteristisch sind in den Baststrahlen die sklerotischen Elemente, von denen in älteren Rinden zwei Formen zu unterscheiden sind, dünne, ziemlich lange Stabzellen und dicke, spindelförmige Zellen, wie sie die Chinarinden zeigen. Junge Rinden zeigen nur die Stabzellen, und in der

primären Rinde die erwähnten Steinzellen, hier und da im Parenchym ebenfalls Steinzellen. An dickeren Stücken der Rinde sieht man ein allmähliges centripetales Vordringen dieser Zellen, bis sie schliesslich dem Volum nach bedeutend überwiegen. Die Milchsaftschläuche sind ungegliederte Milchröhren, ihre Wand besteht aus drei Schichten. In älteren Rinden werden die Milchröhren oft mit Parenchymzellen ausgefüllt, von denen manche zu Steinzellen werden. Die Rinde konnte nicht identificirt werden, sie hat aber sehr grosse Aehnlichkeit mit der von Vogel beschriebenen Rinde von Buena undata Kl.

Rinde 3 kam als „Chinarinde" von der Insel Domingo. Sie enthält kein Alkaloïd, dagegen reichlich Gerbstoff. Bis 17 cm lange, bis 4 cm breite, schwachrinnig gebogene, bis 5 mm dicke Stücke. Auf dem Querschnitt fällt eine äussere, dickere, braune, etwas heller tangential gestreifte Partie und eine innere, schmälere, gelbgefärbte auf, welche letztere unter der Lupe kleine, tangential angeordnete, dunkele Flecken zeigt. Von aussen ist die Rinde graubraun; sie zeigt sehr reichlich Borkenbildung; die Borke hat tiefe Längs- und schmale Querrisse. Innen ist die Rinde gelblich mit unregelmässigen, schwarzen Streifen bis schwärzlich und fein gestreift. Geschmack süsslich, dann stark bitter. Unter dem Mikroskope bemerkt man aussen eine dicke Borke, deren Hauptmenge aus Bast besteht. Der immer noch functionirende Theil des Bastes macht die innere, hellere Partie der Rinde aus. Markstrahlen und Baststrahlen sind deutlich getrennt. In den letzteren fallen Gruppen stark verdickter Fasern auf, die erwähnten dunklen Flecken bildend. Im Weichbast fallen sehr zahlreiche Oxalatkrystalle auf; die Siebröhren sind auf radialen Längsschnitten leicht aufzufinden. Die Anzahl der Markstrahlen ist sehr gross; nach aussen hin verbreiten sie sich streckenweise sehr stark in tangentialer Richtung. Die Stammpflanze ist vielleicht bei den Combretaceen und zwar in der Nähe von Bucida zu suchen.

Rinde 4, als „Cortex Chinae von Columbia" bezeichnet, besteht aus bis 10 cm langen, bis 3 cm breiten und bis 5 mm dicken Halbröhren, aussen meist querrunzelig, selten längsgestreift, gelblich graubraun; wo der Kork abgesprungen ist, kommt die rothbraune Farbe der inneren Theile zum Vorschein. Innen sind die Stücke dunkelbraun, fein längsstreifig. Der Querschnitt ist innerhalb der hellen Korkschicht rothbraun und lässt hellere tangential angeordnete Streifen und Punkte erkennen. Bruch glatt Geschmack stark bitter. Die Rinde enthält weder Gerbstoff noch Alkaloïde. Kork aus einer Schicht dünnwandiger leerer und einer Schicht einseitig verdickter Zellen mit braunem Inhalt bestehend. Mittelrinde stark sklerotisirt, die Sklerose erstreckt sich auch auf den Bast. Marktsrahlen 1—2 reihig, oft streckenweise verbreitert und hier stellenweise sklerotisirt. Siebröhren mit wagerechten Siebplatten. Abstammung unbekannt.

Rinde 5, der vorigen beigemischt, und dieser sehr ähnlich, aber mit längsrunzeligen Stücken; stark gerbstoffhaltig. Kork

dünnwandig, die Mittelrinde besteht aus tangential gestrecktem Parenchym, vielfach mit Oxalat-Einzelkrystallen, spärlich mit Drusen, auch Sekretschläuche und Steinzellgruppen führend. Die Baststrahlen verschmälern sich nach aussen und laufen gegen die Mittelrinde spitz zu. Die Markstrahlen zwischen diesen breiten Baststrahlen, die als primäre zu betrachten sind, sind zweireihig. Jeder der breiten Baststrahlen ist weiter durch 1—2 reihige secundäre Markstrahlen in schmälere Bündel zerlegt. An der Spitze findet sich eine ansehnliche Gruppe grosser, stark verdickter, deutlich geschichteter Fasern, die als primäre anzusprechen sind. Im Bast finden sich in den äusseren Partien noch Steinzellen, sonst stark verdickte Fasern ohne besondere Ordnung, die schmaler sind als die primären. In den Markstrahlen kommen reichlich Oxalatdrüsen vor. Die Rinde stammt nach Ansicht Hartwichs zweifellos von einer Art der Gattung Croton und scheint der von Croton Malambo Karsten sehr nahe zu stehen.

Auf den *javanischen Cinchonaplantagen* sind weitere Untersuchungen über den *Einfluss der Düngung auf den Chiningehalt* der Rinden angestellt worden. Der vorliegende Vierteljahresbericht [1]) enthält die auf Cinchona succirubra bezüglichen Daten. Zur Untersuchung diente Rinde von 125 Bäumen, und zwar solche, welche nicht bloss 25 cm, sondern auch 100 cm über dem Boden geschnitten wurde, weil die niedriger situirte Rinde infolge der bei Schlagregen sich festsetzenden Erdtheilchen Differenzen ergeben kann. Im Allgemeinen ergab sich, dass in den Jahren 1896—1898 eine Zunahme des Chiningehaltes auch bei den nicht gedüngten Bäumen sich bemerklich machte, der aber bei einzelnen gedüngten Bäumen sehr ansehnlich war. In einem Falle stieg in diesen Jahren die erhaltene Chininsulfatmenge von 5,45 auf auf 7,35 bezw. 7,10, in einem anderen von 4,90 auf 7,30 bezw. 6,70.

Die Localisation der Alkaloïde in Cinchona studirte J. P. Lotsij [2]) mit folgenden Resultaten: Die Alkaloïde sind nicht in den Siebröhren sondern im Parenchym enthalten. Sie finden sich in den grünen Zellen. Sie erscheinen als ein Bestandtheil der lebenden Parenchymzellen oder Zellen verwandter Art. Zellen, welche Calciumoxalat enthalten, sind frei von Alkaloïd. Im allgemeinen findet sich das Alkaloïd im jungen Gewebe des Vegetationspunktes im Zellsaft gelöst; in älteren Geweben, wie beispielsweise in der secundären Rinde, findet es sich in amorphem, festem Zustande. Bisweilen ist das Alkaloïd in Form von Tannat vorhanden; ob es auch in Verbindung mit anderen Säuren vorkommt, wurde nicht untersucht. Sehr active Gewebe, wie Cambium und das Gewebe des äussersten Vegetationspunkts enthalten in der Regel kein Alkaloïd, doch findet sich schon dicht neben dem Centrum der Activität Alkaloïd in reichlicher Menge. In

1) vgl. Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1898, S. 361.
2) Amer. Drugg. and Pharm Record XXXIV, 1899, No. 2.

der Nachbarschaft des Vegetationspunkts des Stammes findet sich meist mehr Alkaloïd, als in der Nachbarschaft des Vegetationspunktes der Wurzel.

Ueber den Einfluss, den der Cinchona succirubra-Unterstamm und die darauf gepropfte Ledgeriana betreffs des Alkaloïdgehaltes gegenseitig aufeinander ausüben. Schon früher hat Bernelot-Moens[1]) gefunden, dass in dem Succirubra-Unterstamm, worauf Ledgeriana gesetzt war, der Chiningehalt höher als gewöhnlich war, und umgekehrt, dass das Reis mehr Cinchonidin enthielt, als dies sonst der Fall ist. In einem der Ledgerianastämme, von dem ein Reis genommen war, wurde kein Cinchonidin gefunden, während das fünfjährige Reis 3,3 % davon enthielt. In einem anderen Reis (es war von einem 1,17 % Cinchonidin enthaltenden Mutterbaume genommen) wurde 1,4 % dieses Alkaloïds nachgewiesen, während ein drittes von einem cinchonidinfreien Mutterbaume 1,11 % aufwies. Aus den Analysen von Rindenstücken, welche in verschiedenen Abständen von der Propfstelle genommen sind, geht hervor, dass der gegenseitige Einfluss in der Nähe der Propfstellen sich am stärksten geltend macht, mit der Entfernung von derselben abnimmt; in einem Abstande von $1/4$ m sinkt er beträchtlich, bei $1/2$ m hört er auf. Merkwürdig ist, dass umgekehrt der Chiningehalt des Unterstammes unter dem Einflusse von chininreichen Ledgeriana-Reisern höher wird, und zwar im Verhältniss zu dem Alkaloïdgehalt der letzteren. So erreicht ein Succirubrastamm mit 1,75 % Chinin durch ein Ledgeriana-Reis mit 7 % Chinin die Höhe von 2 %, durch ein solches mit 8 % die Höhe von 2,6 %, durch ein solches mit 10,5 % die Höhe von 3 % Chinin. Der Einfluss des Standortes macht sich sowohl im Unterstamm als im Reis geltend; wenn bei schlechtem Boden der Chiningehalt in der Ledgeriana abnimmt, so geschieht dies gleichfalls im Succirubrastamm.

Bei der *Alkaloïdbestimmung* in *Cortex Chinae* verfährt Sarthou[2]) nach einer Abänderung des von Carles angegebenen Verfahrens folgendermaassen: 20 g Chinarinde werden mit 10 g Aetzkalk und wenig Wasser zusammengerieben, nach dem Austrocknen wird die Masse mit Chloroform extrahirt, bis das Chloroform beim Verdampfen auf einem Uhrglase keinen Rückstand mehr hinterlässt. Man destillirt das Chloroform ab, nimmt den Rückstand mit heissem Wasser, dem man 20 cc 10 %iger Salzsäure zugesetzt hat, auf und filtrirt; die harzigen Bestandtheile bleiben hierbei auf dem Filter zurück. Man wäscht das Filter zweimal mit angesäuertem heissen Wasser nach, bringt die Filtrate in einen Scheidetrichter, setzt 20 cc 10 %iger Kalilauge hinzu und schüttelt dann mit Chloroform in Mengen von je 20 cc wiederholt aus, bis eine Probe beim Verdampfen auf einem Uhrglase keinen Rückstand mehr hinterlässt. Die Chloroformlösungen bringt man in

---

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxicol., September 1899.
2) L' Union pharm. 1899.



ein tarirtes Kölbchen, destillirt das Chloroform ab und bringt den verbliebenen Rückstand zur Wägung.

Alkaloïdbestimmung in der Chinarinde und im Chinarinden-Fluidextract. W. Wobbe[1]) weist darauf hin, dass die Chinarinden der Ph. Helv. III einen Mindestgehalt von 5 % Alkaloïden besitzen sollen, während aus dieser Rinde hergestellte Fluidextracte nur 3,64 % zu enthalten brauchen. Diesen Wiederspruch (man sollte doch glauben, dass ein Fluidextract eben so viel Procente Alkaloïd enthalten sollte, wie die Droge selbst) führt Verf. mit Recht auf die Bereitungsvorschrift zurück. Dieselbe lehnt sich nach der Ph. Helv. III an die de Vrij'sche Methode. Trotz des sorgfältigsten Innehaltens der Pharmacopöevorschrift gelang es Verf. nicht, aus einer Rinde von 6,5 % Alkaloïdgehalt ein Fluidextract von mehr als 4,5 % Gehalt zu bekommen. Durch Versuche hat derselbe nun festgestellt, dass die geringe Gehaltsausbeute in der verhältnissmässig geringen Löslichkeit der salzsauren Chinaalkaloïde in Wasser ihren Grund hat. Er schlägt nun folgende, vollständig befriedigende Ausbeute liefernde Methode vor: Mittelfein gepulverte Chinarinde wird mit 50 % ihres Gewichtes einer Mischung aus je 100,0 Glycerin und Weingeist, 30,0 25 %iger Salzsäure und 70,0 Wasser gut durchfeuchtet, 24 Stunden im geschlossenen Gefäss macerirt und alsdann im Steingutpercolator mit verdünntem Weingeist von 69 bis 70 Vol.-% percolirt und in der üblichen Weise weiterbehandelt. Er stellte auf diese Weise aus einer Rinde von 6,5 % Alkaloïdgehalt ein Fluidextract von 6,35 % dar. Den Alkaloïdgehalt im Fluidextract bestimmt er in folgender abgeänderter Weise: 6 g werden mit 20 g Wasser, 120 g Aether und 10 g 10 %iger Natronlauge fünf Minuten lang durchgeschüttelt und eine Stunde lang ruhig stehen gelassen. Darauf giesst man zweimal je 50 g Aetherauszug ab, nimmt den Verdunstungsrückstand mit 20 cc $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und 20 cc Weingeist auf, filtrirt, wenn nöthig, wäscht in diesem Falle das Filter mit Weingeist nach und titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge gegen Cochenille, Hämatoxylin oder Rosolsäure zurück. Für die Alkaloïdbestimmung in der Rinde schlägt Verf. folgende, von ihm abgeänderte Methode vor. Die Hauptänderung besteht darin, dass er statt Ammoniak 10 %ige Natronlauge verwendet und schliesslich den Gehalt nicht gewichtsanalytisch, sondern titrimetrisch bestimmt. 12 g fein gepulverte Chinarinde werden in einem Arzneiglas mit 120 g Aether übergossen und 5 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt. Nach Zusatz von 10 %iger Natronlauge wird das Schütteln abermals 5 Minuten lang wiederholt. Zuletzt setzt man 10 g Wasser hinzu, schüttelt nochmals kräftig um und lässt 1 bis 2 Stunden absetzen. 50 g Aetherauszug, entsprechend 5 g Rinde, werden mit 20 cc $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure ausgeschüttelt; nach der Abscheidung der sauren Schicht wird diese auf ein kleines Faltenfilter abgelassen, ohne Rücksicht auf

1) Apoth.-Ztg. 1899, No. 74.

beim Ausschütteln sich abscheidende Flocken von braunem Farbstoff. Die Ausschüttelung wird alsdann noch mit 5 cc $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure + 15 cc Wasser und noch zweimal mit je 20 cc Wasser wiederholt; die wässerigen Flüssigkeiten, durch dasselbe Filter abgelassen, werden mit 25 cc Weingeist versetzt, um die sich abscheidenden Alkaloïde in Lösung zu halten und mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge zurücktitrirt.

Prüfung von Chinarinde. Zur Extraction der Alkaloïde der Chinarinde bedient sich E. R. Squibb der Essigsäure und verfährt dann auf folgende Weise: 10 g der gepulverten Rinde werden mit 10 cc 10 %iger Essigsäure gut durchgeknetet, das Ganze in einen Percolator gebracht und mit (180—200 cc 10 %iger Essigsäure erschöpft, bis das Ablaufende keinen bitteren Geschmack mehr zeigt (verglichen mit einer Chininlösung 1 : 10000). Das Percolat wird dann zu einem dicken Syrup eingedampft (etwa 35 % des Gewichtes der angewendeten Rinde), warm auf dem Wasserbade mit 30 cc einer Mischung von 5 Vol. Ammoniak (0,910) und 15 Vol. Spiritus (91 %) verrührt und in einen Scheidetrichter gefüllt. Man spült mit 20 cc einer Mischung aus gleichen Vol. Alkohol und der Ammoniakmixtur gut nach und schüttelt das Ganze tüchtig um. Sollte das ganze Ammoniak durch den Essigsäuregehalt des Extractes gebunden sein, so fügt man noch soviel davon zu, bis die Mischung deutlich danach riecht. In der Regel genügen 40 cc der Ammoniakmixtur zum Freimachen der Alkaloïde. Man schüttelt nun zweimal mit 40 cc Chloroform 5 Minuten lang tüchtig durch, zieht nach etwa 15 Minuten die Chloroformschichten ab und dampft sie auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Vor der zweiten Ausschüttelung fügt man noch 5 cc Alkohol (91 %) zu, damit die Emulsionsbildung verhindert wird. Der braune Verdampfungsrückstand wird nun in 20 cc Chloroform aufgelöst. Die Lösung mit 10 cc Wasser durchgeschüttelt und darauf 5 Minuten lang mit 20 cc $^1/_{10}$ N-H_2SO_4. Man trennt dann die wässerige Schicht von der Chloroformschicht und schüttelt letztere nochmals mit 10 cc $^1/_{10}$ N-H_2SO_4 und 5 cc Wasser 5 Minuten lang. Das Chloroform wird nun abgezogen und geprüft, ob es noch nach dem Verdunsten auf Fliesspapier einen bitteren Geschmack hinterlässt. Ist dies nicht mehr der Fall, so ist es genügend extrahirt. Man vereinigt nun die wässerigen Schichten, fügt unter Umrühren 30 cc $^1/_{10}$ N-KOH hinzu und schüttelt mit 25 cc Aether tüchtig durch. Nach Trennung der Schichten fügt man in Portionen von 5 cc noch soviel Kalilauge zu, bis keine Trübung durch dieselbe mehr hervorgerufen wird. Dann wird 5 Minuten lang tüchtig durchgeschüttelt. Dann trennt man die Schichten und schüttelt die wässerige Flüssigkeit noch dreimal mit je 20 cc Aether aus. Der Aether wird dann abgedunstet und hinterlässt die Gesammtalkaloïde in Form eines gelblichen Firnisses, der noch etwas unlösliche wachsartige Masse einschliesst. Für jedes Procent der Rohalkaloïde lässt man nun 5 cc $^1/_{10}$ N-Säure und 10 cc Wasser zufliessen, nachdem man die

Alkaloïde in 3—4 cc Aether gelöst hatte. Die wachs- und fettartigen Massen scheiden sich beim Zufluss der Säure ab und haften den Wandungen des Gefässes fest an. Aus der Lösung wird der Aether durch Erhitzen wieder vertrieben und die Lösung nach Uebergiessen in ein anderes Gefäss unter Benutzung von Lakmuspapier als Indicator mit $^1/_{10}$-N-KOH titrirt, bis die Flüssigkeit das angefeuchtete Papier nicht mehr verändert. Bei der Berechnung stört natürlich die verschiedene Molekulargrösse der einzelnen Chinabasen. Squibb schlägt desshalb den Factor 0,314 vor, den er aus dem Mengenverhältniss und dem Molekulargewicht der einzelnen Basen berechnet hat. Wurden also z. B. bei der Untersuchung von 10 g Rinde 15,7 cc $^1/_{10}$ N-Säure zur Sättigung der Alkaloïde verbraucht, so hat man zu rechnen: $15{,}7 : 10 = 1{,}57 \times 0{,}314 = 0{,}4928 \times 10 = 4{,}9\,\%$. (An Ephemeris of Materia medica vom Verf.)[1]).

Eine neue *Untersuchung der Ipecacuanha von Lahore* (Straits Settlements) lag von Umney und Swinton[2]) vor. Im Aeusseren zeigt die indische Ipecacuanha keine Verschiedenheit von Rio-Ipecacuanha, auch die mikroskopischen Verhältnisse stimmen überein. Als Emetingehalt haben frühere Untersuchungen in Lahore-Ipecacuanha 1,4 bezw. 1,7 (Ransom) Procent constatirt; die letzte Zahl wurde auch von Umney und Swinton für den Alkaloïdgehalt festgestellt. Von den Alkaloïden waren 72,94 % Emetin und 22,94 Cephaëlin, 4,12 gehörten dem dritten Alkaloïde der Brechwurz an. Das Verhältniss der Alkaloïde stellt sich somit auch dem der brasilianischen Ipecacuanha gleich und es ist kein Grund vorhanden, die indische Droge nicht zur Bereitung galenischer Präparate zu benutzen. Extractivstoff liefert Lahore-Ipecancuanha weniger, auch der Niederschlag, den basisches Bleiacetat mit dem vom Alkohol befreiten Extractivstoff giebt, ist viel geringer.

Im Chemist and Druggist[3]) wurde über eine *neue, angeblich aus Bahia stammende Ipecacuanha-Wurzel* berichtet, welche sich unter der bei den letzten Auctionen angebotenen Waare vorfand. Sie zeigt ein dunkelbraunes, fast schwarzes Aussehen, ist verzweigt und besitzt in ihrer äusseren Erscheinung grosse Aehnlichkeit mit der unter dem Namen „schwarze" oder „gestreifte Ipecacuanha" bekannten Wurzel, welche von Psychotria emetica stammt und aus Neu-Granada eingeführt wird. Wie diese ist auch die Bahia-Ipecacuanha durch tiefe Längs- und Querfurchen ausgezeichnet, sie unterscheidet sich aber von der „schwarzen" Ipecacuanha durch die gelbe Farbe des Holztheiles; die Markstrahlen treten deutlich hervor, und die hornartige Rindenschicht besitzt eine hellere Farbe. Die neue Wurzel stammt jedenfalls von einer der Psychotria emetica sehr nahestehenden Species ab.

Ueber eine falsche Ipecacuanha berichtete C. Hartwich[4]). Die

1) Pharm. Ztg. 1899. 2) Pharm. Journ. 1899, Juli 89.
3) The Chemist and Drugg. 1899, S. 656.
4) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, S. 310.

Wurzel ist weisslich gelb und unterscheidet sich sehr wesentlich von der echten Droge; sie besitzt nicht den charakteristischen Bau des Holzkörpers wie die echte Wurzel. Sie stammt von einer Polygalacee, vielleicht Polygala Caracasana.

Weitere falsche Ipecacuanhawurzeln gingen Hartwich[1]) um die Mitte des Jahres von Dr. Hinneberg in Altona zu. Es waren dieses: a) Die Wurzel von *Psychotria emetica Mutis*. b) Ferner *Jonidium Ipecacuanha* St. Hilaire (Violaceae), die unter dem Namen Ipecacuanha alba lignosa bekannt ist. Das Muster bestand fast ausschliesslich aus beblätterten Stengeln und nur ganz wenig Wurzeln. c) Eine dritte Wurzel bestand aus Stücken, die 4—8 mm dick waren, von aussen graubraun, innen röthlich-gelblich; aussen waren die Stücke flach quergerunzelt und scharf längsgestreift, so dass im allgemeinen die Längsstreifung die Querrunzelung bei weitem überwog. Das Holz betrug $^1/_2$—$^1/_3$ des Durchmessers der Wurzel, doch fanden sich auch dünne Stücke mit schwächerem Holzkörper. Die Rinde war wie bei der echten Ipecacuanha zuweilen streckenweise abgebrochen. Die mikroskopische Untersuchung zeigte einen normalen Holzkörper mit relativ grossen Gefässen, im Parenchym der Rinde Klumpen von Inulin und Drusen von Kalkoxalat. Das Inulin weist auf die Wurzel einer Violacee hin; Jonidium Ipecacuanha hat aber Steinzellen und keine Drusen in der Rinde, sondern oktaëdrische und prismatische Einzelkrystalle; die Gefässe derselben haben einen Durchmesser von 30 μ, während sie bei dem vorliegenden Muster 130 μ erreichten. Ob die Probe von *Jonidium microphyllum* H. B. K. abstammte, konnte aus Mangel an Vergleichsmaterial nicht festgestellt werden. d) Ein viertes Muster war der Wurzel von Psychotria emetica Mutis ganz ähnlich, die Stücke waren nur wenig dünner, Farbe schwarzbraun, längsgerunzelt mit spärlichen Einschnürungen. Im Querschnitt Rinde grauviolett, Holz gelblich. In der Rinde waren häufig Raphidenbündel, Holz normal gebaut, Durchmesser der Gefässe 24 μ. Wahrscheinlich stammt die Wurzel von einer *Psychotria*, sie ist identisch mit einem alten Muster des Eidgenössischem Polytechnicums in Zürich, das als Ipecacuanha nigra bezeichnet ist. In dem vorliegenden Muster war die Stärke offenbar durch Brühen verkleistert.

Bemerkungen über *Radix Ipecacuanhae;* von Caesar u. Loretz[2]). Das Keller'sche Verfahren zur Gehaltsbestimmung der Brechwurzel hat Fromme abgeändert, indem er das Chloroform-Aethergemisch, welches Keller anwendet, durch Aether ersetzt. Nach Fromme werden 12 g trockenes Ipecacuanhapulver mit 120 g Aether (0,720) in einer 200 g-Flasche übergossen, nach 5 Minuten mit 10 cc Ammoniakflüssigkeit gemischt, öfters stark geschüttelt und nach einer halben Stunde mit 10 cc Wasser so lange geschüttelt, bis der überstehende Aether klar ist. Hierauf werden nach kurzer Zeit ruhigen Stehenlassens 100 g abgegossen und

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, S. 521.
2) Caesar u. Loretz, Handelsber. 1899, Sept.



nacheinander in einem Scheidetrichter mit 25 — 15 — 10 cc 1%iger Salzsäure ausgeschüttelt, die vereinigten sauren Ausschüttelungen mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss versetzt und nacheinander mit 30 — 20 — 20 cc Aether ausgeschüttelt. Die filtrirten Aetherauszüge werden in einem gewogenen Erlenmeyerkolben im Dampfbade vom Aether befreit, der Rückstand mehrere Male mit geringen Mengen Aether aufgenommen und unter Zuhilfenahme eines kleinen Handgebläses im Dampfbade getrocknet, darauf gewogen. Die erhaltene Gewichtszahl mit 10 multiplicirt, giebt den Procentgehalt an. Zur titrimetrischen Bestimmung des Emetins wird der Rückstand im Kolben in 15 cc absol. Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt und mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure (Azolithmin oder Hämatoxylin als Indicator) bis zum Farbenumschlage versetzt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Salzsäure mit 0,254 multiplicirt, giebt die Procentzahl. Der Gehalt an Emetin der untersuchten Sorten Ipecacuanha betrug durchschnittlich bei der Rio-Sorte 2,6, bei der Carthagena-Sorte 2,77 %. Die Neuausgabe des D. A.-B. soll eine veränderte Keller'sche Methode (Anwendung von Aether-Chloroform und massanalytische Ausführung) für die Gehaltsbestimmung vorschreiben und 2,44 % Emetin verlangen. Nach den Erfahrungen von Fromme, die auch Keller bestätigt, ist anstatt Aether-Chloroform reiner Aether entschieden vorzuziehen, weil damit ein reines, weniger gefärbtes Alkaloïd erhalten wird; ausserdem neigt Aether-Chloroform beim Schütteln mit wässeriger Flüssigkeit zur Emulsionsbildung. Reiner Aether scheidet sich glatter ab. Es wäre nach Caesar u. Loretz wohl mehr zu empfehlen gewesen, wenn die Pharmacopöe-Commission die Titration hierbei weggelassen und die Wägungsanalyse angenommen hätte. Viel richtiger aber wäre es gewesen, wenn sie die noch einfachere, seit dem Jahre 1891 von der Ph. Japonica II schon verlangte Prüfung angenommen hätte, bei welcher wenigstens 2,5 % Alkaloïde verlangt werden. Diese Prüfung ist folgende:

3 g Radix Ipecacuanha pulv. (Sieb 5 oder 6) werden in einem Kolben mit Steigerohr mit 50 cc Spiritus übergossen, das Bruttogewicht vom Kolben, Spiritus und Pulver festgestellt, dann im Dampfbade zwei Stunden erhitzt. Der verdunstete Alkohol wird darauf ersetzt, vom Gemisch werden 25 cc abfiltrirt, eingedampft, der Rückstand mit ca. 10 cc verdünnter (1 + 9) Schwefelsäure aufgenommen und mit 2 cc Meyer'schem Reagens stark geschüttelt. Das Filtrat hiervon muss auf weiteren Zusatz von Meyer'schem Reagens noch Trübung geben.

Diese Prüfung lässt sich leicht und rasch ausführen und giebt ein ebenso gutes Resultat als die Prüfung der Pharmacopöe-Commission.

Catechu. Nach Gehe u. Co. dürfte zu erwägen sein, ob es nicht richtiger wäre, das Gambircatechu aus dem Arzneibuche ganz zu streichen und nur das Pegucatechu, das stets in genü-

gender Beschaffenheit am Markte erhältlich ist, aufzunehmen. Die jetzt gestatteten zwei Sorten liefern im Aussehen verschiedene Tincturen (dem Arzneibuche entspricht mit der verlangten dunkelrothbraunen Farbe nur die aus Pegucatechu hergestellte), die zu lästigen Auseinandersetzungen führen können [1]).

Ueber die Alkaloïde der Yohimbeherinde; von L. Spiegel [2]). Auf der Naturforscherversammlung in Braunschweig hatte S. mitgetheilt, dass die Formel des Yohimbins $C_{23}H_{32}N_2O_4$ bestätigt werden konnte. Weitere Untersuchungen zeigten, dass bei längerem Erhitzen auf 120—130°, oder durch Eindunsten einer Lösung in absolutem Alkohol eine Substanz erhalten wird, die sich mehr der Zusammensetzung des Anhydrids obiger Formel nähert, $C_{23}H_{30}N_2O_3$. Die ermittelten Zahlen, ebenso die der Derivate, stimmen aber grösstentheils ebenso gut für die homologen Formeln $C_{22}H_{30}N_2O_4$ bezw. $C_{22}H_{28}N_2O_3$. Als Anhydrid tritt das Yohimbin auch bei der Bildung des Chlorhydrats ein. Letzteres ist das einzige Salz, welches bisher krystallinisch erhalten werden konnte. Es schmilzt bei 295—300° (unkorrig.). Die Einwirkung des Jodmethyls führte zu der Erkenntniss, dass Yohimbin eine tertiäre Base ist. Das Jodmethylat ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich, scheidet sich zunächst syrupös ab, wird dann krystallinisch. Bei der Acetylirung wurde eine Verbindung erhalten, die bei 133° schmolz. Da substituirbarer Wasserstoff am Stickstoff nicht vorhanden ist, weist die Bildung dieser Verbindung auf Vorhandensein von Hydroxyl hin. Verdünnte oder alkoholische Salzsäure wirken auf Yohimbin nicht ein, nach dem Erhitzen mit einem Ueberschuss von Salzsäure unter Druck auf 180° liess sich durch Aether eine intensiv nach Buttersäure riechende Substanz ausschütteln. Beim Erhitzen mit Salpetersäure am Rückflusskühler oder im Einschlussrohr entsteht ein Gemisch von Substanzen, die noch nicht untersucht werden konnten. Beim Kochen mit Kaliumbichromat in verdünnt-schwefelsaurer Lösung tritt allmählich Kohlensäureentwickelung ein; durch Destillation mit Wasserdampf wurde ein saures Destillat erhalten, in dem Ameisensäure vorhanden war. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurden zwei Säuren, Yohimbinsäure $C_{20}H_{24}N_2O_6$ und Noryohimbinsäure $C_{19}H_{20}N_2O_7$ erhalten. Nach Reduction in alkoholischer Lösung mit Natrium krystallisirten nach Eintragung in Wasser, Verdampfung des Alkohols und Ausschütteln mit Aether seidenglänzende Nädelchen aus, die sich bei 106—108° zersetzten. Eine Condensation des Yohimbins mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin gelang nicht. Die Versuche zur Reindarstellung des Yohimbenins sind weiter fortgesetzt worden. Am besten scheint noch folgendes Verfahren zu sein. Nach dem Entfernen des Yohimbins durch Essigäther, aus welchem Yohimbin krystallisirt während die Nebenalkaloïde gelöst bleiben, werden die Mutterlaugen in neutraler oder schwach

1) Gehe u. Co. Handelsber. 1899. 2) Chem.-Ztg. 1899, S. 59.



salzsaurer Lösung ausgeäthert, um den fluorescirenden Körper zu entfernen; die wässerige Lösung wird alkalisch gemacht und nochmals mit Aether behandelt. Die gesammelten ätherischen Auszüge werden mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und abdestillirt. Zurück bleibt eine lockere, schwach gelblich gefärbte Masse vom Schmp. 135°, löslich in Chloroform und Aether mit kaum wahrnehmbarer Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schwacher Gelbfärbung, hierin bewirkt Kaliumbichromat einen intensiv gelbbraunen Streifen, der nur einen schmalen, schmutzig braunvioletten Rand zeigt. Die Ergebnisse der Analyse stimmen annähernd auf die Formel $C_{35}H_{45}N_3O_6$.

Rutaceae.

Casimiroa edulis, „el Zapote blanco", eine mexikanische Rutacee ist vom Instituto medico nacional in Mexico[1]) untersucht worden. Nach einer Beschreibung der Drogen folgt die Wiedergabe der chemischen Analysen, als deren wichtigstes Ergebniss die Isolirung eines Glykosides, welches für die wirksame Substanz der Samen gehalten wird, angesehen wird. Auch eine eigenartige, bisher nicht zu identificirende Säure und ein ätherisches Oel wurden erhalten, beide jedoch nicht näher untersucht. Das Glykosid „Casimirose", welches ebenfalls seiner gründlichen Erforschung noch harrt, scheint — nach der vom Verf. gegebenen Schilderung seines chemischen Verhaltens zu urtheilen — sehr leicht ein Alkaloïd abzuspalten; ein früherer Bearbeiter (J. Sanchez 1893) soll bereits ein Alkaloïd aus den Casimiroa-Samen erhalten haben. Auch in anderen Theilen der Pflanze, z. B. in der Rinde, soll die „Casimirose" enthalten sein, wenngleich in geringerer Quantität als in den Samen. Die hypnotische Wirkung der Casimiroa soll sich frei von allen unangenehmen Nebenerscheinungen gestalten.

Holmes[2]) hat seine früheren Bemühungen, die *Stammpflanze des westindischen Santelholzes* zu ermitteln, fortgesetzt und auf Grund von authentischem Material, welches ihm von Schimmel u. Co. geliefert wurde, die früher schon von Kirkby auf Grund der Untersuchung des Holzes ausgesprochene Ansicht, dass es sich um eine Rutacee handle, bestätigt. Nach den Blättern, Blüthen und Früchten hat er die Pflanze, die, nach der Rinde zu urtheilen, nur ein kleiner Baum sein kann, als Schimmelia oleïfera Holmes beschrieben. Nach späteren Mittheilungen lässt sich jedoch die Gattung Schimmelia nicht halten, sondern gehört zu dem Genus Amyris, das von den Engländern zu den Burseraceen gebracht wird, während es nach Engler und Prantl den Rutaceen zuzuzählen ist. Die Stammpflanze des westindischen Santelholzes ist danach ausserordentlich nahe mit Amyris bal-

1) Anales des Inst., d. Ber. der deutschen pharm. Gesellsch. 1899.
2) Pharm. Journ. 1899, S. 15.

samifera L. verwandt, wenn nicht damit identisch. Die im Herbarium zu Kew vorhandenen Exemplare von Amyris balsamifera haben allerdings grössere Blätter und schmalere elliptische Blätter als „Schimmelia"; auch hat letztere 4 längere und 4 kürzere Staubfäden, was von Amyris nicht angegeben ist.

Sapotaceae.

Eine wahrscheinlich von einer Sapotacee abstammende *neue Kotorinde* wurde C. Hartwich[1]) von Worlée in Hamburg zur Verfügung gestellt, die als Chinarinde bezeichnet war und nach Worlées Bericht Paracoto zu sein schien. Die Rinde besteht aus bis 2 cm dicken, wenig gebogenen Platten, die in einer Länge von 35 cm und einer Breite von 8 cm vorlagen. Aussen sind sie schwärzlich braun, stellenweise mit weissem Kork bedeckt, wo diese äusseren Theile abgesprungen oder durch Borkebildung abgestossen sind, kommt die rothbraune Farbe der inneren Theile zum Vorschein. Die Innenseite ist ebenfalls rothbraun. Der Bruch ist kurzsplitterig, der Geschmack etwas adstringirend und bitter. Die anatomische Untersuchung lehrt, dass die Rinde identisch ist mit einer Rinde, die wiederholt aus Südamerika nach Europa gekommen ist. Sie ist ausserordentlich charakterisirt durch grosse, dicke, knorrige, sehr stark verdickte Fasern, die im Querschnitt in grosser Anzahl sehr feine Tüpfelcanäle erkennen lassen. Der Kork besteht aus dünnwandigen, flachen Zellen, die Markstrahlen sind schmal und höchstens zwei Zellreihen breit. Die Siebröhren sind mit einem leistenförmigen System rundlicher, äusserst feinporiger Siebplatten versehen. In der Mittelrinde, wo diese durch Borkebildung nicht abgestossen ist, fallen kürzere Steinzellen von unregelmässigem Umriss auf. Mit dieser Rinde identisch ist eine von Moeller beschriebene Gerberinde Curtidor. Daneben existirt eine zweite Rinde, die sich von ersterer dadurch unterscheidet, dass sie Oxalat in schön ausgebildeten Drusen im Parenchym hat, und dass die Siebröhren einfache geneigte Siebplatten zeigen. Diese zweite Rinde wird von Vogl als China Trujillo, als Huanuco-China und als Beimengung von Carthagena-China genannt. Die genaue Abstammung dieser Rinden ist nicht genau bekannt, man leitet sie von einer Sapotacee ab.

Saxifragaceae.

Die Wurzel von Hydrangea paniculata, var. grandiflora ist von G. Luebert[2]) untersucht worden. Die Pflanze ist eine cultivirte Form, ein schöner, einjähriger Strauch mit langen Rispen steriler Blüthen, die sich Ende September oder Anfang October öffnen. In *Hydrangea arborescens* hatte im Jahre 1887 Bondu-

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, S. 519.
2) Amer. Journ. of Pharm., Vol. LXX, 1898, No. 11.

rant ein Glykosid aufgefunden, welches er „Hydrangin“ nannte. Aus der vorliegenden Varietät erhielt Luebert durch Extraction mit Aether ebenfalls ein krystallisirtes Glykosid, welches indessen mit dem obigen Hydrangin nicht identisch war. Es schmolz bei 178°, war unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol. Der Verf. nennt es vorläufig „Para-Hydrangin“. Die übrigen vom Verf. nach der Dragendorff'schen Methode isolirten Bestandtheile der Wurzel sind nicht von Belang.

Scitamineae.

Die krystallinischen Bestandtheile der Galangawurzel. Bereits früher sind von E. Jahns die krystallinischen Bestandtheile der Galangawurzel, das Kämpferid, Galangin und Alpinin untersucht worden, doch ist deren nähere Constitution bis jetzt noch nicht ermittelt, wesshalb in neuerer Zeit Giacomo Ciamician und P. Silber[1]) diese Untersuchungon erweitert haben und vorerst die Versuche über das Kämpferid veröffentlichen. Behufs Gewinnung des Rohproductes wird alkoholisches Extract kalt mit dem doppelten Volum Benzol versetzt und die dünnflüssige Lösung durch Leinen filtrirt. Die auf dem Filter verbliebenen krystallinischen Bestandtheile werden mit wenig Benzol nachgewaschen und abgesaugt, nach dem Verjagen des Benzols mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei, der mit Alkohol abgewaschen und alsdann scharf abgesaugt wird. Dieses ziemlich reine Rohproduct, von strohgelber Farbe, wird mehrmals aus Aethylalkohol und, sobald der Schmelzpunkt 220 bis 225° C. beträgt, aus Methylalkohol umkrystallisirt. Alsdann bildet das Kämpferid glänzende, goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 227 bis 229°. Es enthält jedoch 1 Molekül Krystallalkohol. Beim Trocknen bei 100° verlieren die Krystalle ihren Glanz und nehmen eine matte, strohgelbe Farbe an. Während Kämpferid geruch- und geschmacklos ist, besitzt obiger, in Benzol löslicher Antheil des Extractes einen bitteren und beissenden Geschmack. Mit conc. Schwefelsäure giebt Kämpferid eine schöne Fluorescenz. Durch Acetylirung will Jahns die Diacetylverbindung als farblose, bei 188—189° schmelzende Nadeln erhalten haben, während die Verff. diese Verbindung, namentlich auch durch Bestimmung der in derselben enthaltenen Methoxylgruppe, als eine Triacetylverbindung bestimmten. Dieselbe bildet schwachgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 193—195°. Das durch Methylirung erhaltene Reactionsproduct stellt gelbe, quadratische oder rectanguläre Tafeln vom Schmelzpunkte 178° dar, welche bei der Analyse Zahlen geben, die beweisen, dass drei Methylreste in die neue Verbindung eingetreten sind. Von diesen drei Methylresten sind indessen nur zwei als in der Form von Methoxyl neu eingetreten

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1899, S. 861.

nachweisbar; denn die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergiebt das Vorhandensein von drei Methoxylen. Das dritte Methyl ist höchst wahrscheinlich in den Kern getreten. Ausserdem gewannen Verf. noch gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 154 bis 155° und wollige, sehr lichtgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 138 bis 140°, die später näher bestimmt werden sollen.

Eine Verfälschung des Cardamomenpulvers mit Ingwerpulver hat A. Reinsch[1]) mehrfach beobachtet. Es sollen zwar schon früher Cardamomen im Handel beobachtet worden sein, welche mit in kantige Stücke gebrochener, geschälter Ingwerwurzel vermischt waren, doch scheint eine solche Verfälschung, besonders die des Pulvers, nur ab und zu vorzukommen. Voraussichtlich wird sie erst im Inlande vorgenommen.

W. Watson Will[2]) hat den *Aschengehalt der Cardamomen* bestimmt. Die Samen lieferten 3,26—3,52, das Perikarp 5,96—6,17, die ganze Frucht 3,8—4,219 %. Aeltere Angaben setzen den Aschengehalt weit höher, selbst auf 15 %, was jedenfalls viel zu hoch ist, obschon ja die Differenzen in den verschiedenen Cardamomensorten gewiss erheblich sind. Wie in allen Zingiberaceen ist in der Asche der Früchte von Elettaria Cardamomum reichlich Mangan enthalten.

Rhizoma Zedoariae. Gehe u. Co. machen darauf aufmerksam, dass die Dicke der Querscheiben der Handelswaare, wie bereits von Hirsch und an anderen Stellen erwähnt wird, durchschnittlich 2 bis 5 mm beträgt, jedoch nie, wie das Arzneibuch angiebt, 1 cm erreicht. Dies könnte bei einer Neuausgabe des Arzneibuches berücksichtigt werden[3]).

Die Werthbestimmung von Rhizoma Zingiberis, besonders die Unterscheidung von guter Handelswaare und bereits extrahirten Wurzelstöcken, bildete den Gegenstand der Discussion in der Märzsitzung der Soc. of Publ. Anal. in London[4]). Clayton untersuchte 37 Handelssorten, um nachzuforschen, inwiefern der Analytiker extrahirte Wurzel erkennen könne. Auf Grund seiner Untersuchungen behauptet er, dass das blosse regelmässige Auswaschen mit Wasser nicht allzu viel Stoff auszieht, dass aber längeres Verweilen im Wasser die Salze beinahe vollständig auszuziehen vermag. Einige Schwierigkeiten ergaben sich beim Bestimmen des Feuchtigkeitsgehaltes, da beim Trocknen eine Oxydation stattfindet. Zum Auswaschen gebrauchte er zuerst Alkohol, darauf Aether. Merkwürdig ist, dass der Chlorgehalt beinahe verschwunden ist in stark ausgezogenen Proben. Nach Fisher wird nicht immer zu Verfälschungszwecken die Wurzel theilweise ausgezogen, da die Kaufleute dieselbe nur waschen wollen. Jeden-

1) Jahresber. d. chem. Untersuchungsamtes d. Stadt Altona f. 1899.
2) Chem. News. Vol. 75, S. 167. Pharm. Journ. 1899, May 6, S. 403.
3) Gehe u. Co. Handelsber. 1899, April. 4) d. Chem.-Ztg. 1899.

falls zeigt die analytische Bestimmung der ausgezogenen Stoffe, dass solches Auswaschen nicht allzu lange fortgesetzt werden darf. Allen theilt folgende Analysenresultate mit: I. Löslich in 90 %igem Alkohol 4,56 %; II. Löslich in Aether: a) ätherisches Oel 0,43 %, b) Harz 4,43 %; III. Löslich in 90 %igem Alkohol nach Waschen mit Aether 0,08 %; IV. Löslich in Wasser nach Auswaschen mit Alkohol und Aether 3,70 %; V. Gesammte Asche 2,33 %; VI. Lösliche Asche 1,03 %. Die Abwesenheit von Chlor in ausgezogenen Wurzeln ist für den Analytiker ein wichtiger Punkt. Es wäre wünschenswerth zu wissen, was aus der Kieselsäure geworden ist. Dyer zeigt, wie bei den Reinigungsverfahren ein grosser Gehalt an Salzen entfernt wird. Manchmal wird die Wurzel in salzsäurehaltigem Wasser gewaschen; um aber die Säure gänzlich zu entfernen, muss dann sehr lange mit Wasser ausgewaschen werden, und so muss ein bedeutender Theil der Salze verschwinden.

Ueber Ingwer; Monographie von Joh. Buchwald[1]).

Als ein neues Specificum gegen Keuchhusten wird in der Geneeskondigen Tijdschr. voor Nederl. Indie von J. M. H. van Dorssen[2]) der Wurzelstock einer Zingiberacee empfohlen, die unter dem Namen *Lampujang pahit* bekannt ist. Die Droge bildet sehr harte, unregelmässig gezackte, mehr oder weniger abgeplattete Stücke; die länglich runden Seitenknospen sind 1 bis 1½ cm breit und bis 5 cm lang, die Rinde hellgelb bis braungelb, runzelig, in Intervallen geringelt, die Bruchfläche langfaserig (im Gegensatze zu dem kurzfaserigen Bruche von Zingiber officinalis), weiss bis gelb. Die Rinde ist ungefähr fünf bis sechs Mal kleiner als der Kern. Der Bast- und Holztheil enthält viele Gefässbündel und Oelzellen. Die Droge schmeckt aromatisch und sehr bitter, ist aber ohne Schärfe. Unter dem oben angegebenen malayischen Namen werden übrigens drei verschiedene Zingiberarten verstanden: Zingiber amaricans, Zingiber Casusumar und Z. marginatum; doch ist wahrscheinlich die erstgenannte Art gemeint. Man gebraucht übrigens das Mittel als Succus recenter expressus, indem man āā 16,0 Rhizoma Zingiberis amaricantis und Bulbus Allii ascalonici mit 8,0 Süssholzpulver zu Pulpa stösst, dann 20,0 Wasser zusetzt, auspresst und colirt. Die Hälfte davon wird Abends, die andere Hälfte Morgens gegeben. Kinder über zwei Jahre erhalten die 1½fache, Kinder über drei Jahre die doppelte Dosis. Die Hustenanfälle sollen dadurch nach van Dorssen besser als durch Chinin oder Bromnatrium beschränkt werden.

---

1) Arbtn. aus d. kaiserl. Gesundheitsamt. Bd. XV, 2.
2) durch Pharm. Ztg 1899. April.

Scrophulariaceae.

Oesterreichische Folia Digitalis aus Böhmen, Mähren, Steiermark, Krain, Ungarn, Kroatien, Slavonien, Istrien und Dalmatien sind nach H. Benyschek [1]) bezüglich des Gehaltes an wirksamen Bestandtheilen den englischen, thüringischen und taurischen Digitalisblättern gleichzustellen und als gute Waare zur Bereitung von Infusen, Extracten und Tincturen zu betrachten. Die Hauptbedingung für den Reichthum an wirksamen Bestandtheilen scheint nach Benyschek bei Digitalisblättern der Boden, resp. die Feuchtigkeit des Bodens zu sein, denn man kann aus dem Wassergehalt approximativ die Güte der Blätter beurtheilen. Je grösser nämlich die Wassermenge in frischen Blättern der Digitalis gefunden wurde, desto geringer war die Ausbeute sowohl an Rohalkaloïden (?B.) als auch an Reinalkaloïden(?B.) ja es war sogar die Menge der Reinalkaloïde(?B.)bis um 30 % gesunken. Zugleich hat Verfasser beobachtet, dass die Wassermenge mit der Zeit immer mehr zunimmt, sowie dass sich die Menge der Alkaloïde (?) bei den am Ueppigsten entwickelten Blättern, die vom Stiele befreit sind, mit der Zeit, gegen den Herbst zu, bedeutend verringert. Auch das Entfernen von Stielen dient der Droge entschieden zum Nachtheile, da Blätter ohne Stiel stets geringere Mengen von Alkaloïden auswiesen.

Ueber die *Aufbewahrung der Digitalisblätter* sagt Benyschek, dass ein dicht geschlossenes, braunes oder schwarzes Glas die besten Drogen ohne jeden Verlust an wirksamer Substanz auch bis zu 2½ Jahren erhalten hat, obwohl er der Aufbewahrung in Blechdosen, über Kalk, fast den Vorzug geben möchte, da hier die Feuchtigkeit, die doch in Bezug auf Zersetzung des Digitonins eine wichtige Rolle zu spielen scheint, vollkommen beseitigt wird.

Maisch [2]) berichtete, dass in Amerika *Verfälschung der Folia Digitalis* durch Blätter des Solanum nigrum und S. tuberosum beobachtet worden sei. Verfasser empfiehlt, einer Abkochung der fraglichen Blätter Eisenchlorid bezw. Kalilauge zuzusetzen. Digitalisinfusum würde durch Eisenchlorid grün, durch Kalilauge goldgelb gefärbt; tritt durch Eisenchlorid Blaufärbung ein, so seien Solanumblätter zugegen.

Die von Caesar & Loretz nach dem Keller'schen Verfahren angestellten *Gehaltsbestimmungen der Fingerhutblätter* ergaben im Durchschnitt einen Gehalt von 0,3 % Reindigitoxin. Blätter, welche versuchsweise von nicht blühenden Pflanzen gesammelt wurden, ergaben einen um ca. 10 % höheren Reindigitoxingehalt, als bei solchen von der blühenden Pflanze. Es scheint darnach die Vorschrift, dass die Digitalisblätter nur von blühenden Pflanzen eingesammelt werden sollen, mehr auf einer alten Ueberlieferung zu beruhen, deren Berechtigung erst durch weitere Versuche noch

---

1) Pharm. Post 1899, 84. 2) Bullet. of Pharm. Bd. X 68.

festzustellen wäre. Von nicht unwesentlichem Einfluss auf den Digitoxingehalt der Blätter scheint dagegen der Untergrund des Bodens und auch die Höhenanlage des Standortes zu sein. Die Blüthen mit den Kelchen ergaben einen ähnlichen Digitoxingehalt wie die am gleichen Standort gesammelten Blätter. Culturversuche ergaben, dass zweijährige Blätter von nicht blühenden Pflanzen einen höheren Gehalt (0,288 %) von Reindigitoxin lieferten, als die noch weniger entwickelten Blätter der einjährigen Pflanze (0,107 % Reindigitoxin). Hinsichtlich der Haltbarkeit der Droge bei normaler Aufbewahrung im ganzen Zustande in der üblichen Ballenverpackung in vor Licht geschützten Räumen konnten Caesar & Loretz einen erheblichen Rückgang des Digitoxingehaltes nicht constatiren. Eine im Juli 1898 eingesammelte, damals 0,360 % Reindigitoxin ergebende Harzer entstielte Blattwaare ergab nach einjähriger Aufbewahrung bei einer aus verschiedenen Ballen entnommenen Durchschnittsprobe noch einen Gehalt von 0,346 % [1]).

Eine neue Untersuchung der Digitalisblätter, welche durch Kiliani und Windaus[2]) zur Unterstützung ihrer werthvollen Arbeiten über die Chemie der Digitalisbestandtheile vorgenommen wurde, hat gezeigt, dass dieselben zweifellos ein Digitaleïn in beträchtlicher Menge enthalten, und dass die Ansicht Boehm's, wonach die Wirkung des Infusum Digitalis auf seinem Gehalt an diesem Digitaleïn beruht, nicht unberechtigt erscheint. Ferner fanden die Verf., dass man bei Anwendung der Alkoholextraction in relativ einfacher Weise aus 10 kg Blättern ca. 150 g eines Gemenges gewinnen kann, welches schon zu 1,5 mg beim Frosche Vollwirkung erzeugt und welches allem Anschein nach ein treffliches Ausgangsmaterial für die Gewinnung des reinen Digitaleïns darstellen dürfte.

M. Cloetta[3]) hat durch neuere Untersuchungen *über die Bestandtheile der Folia Digitalis* gegenüber der Behauptung Kilianis[4]), dass die Digitalisblätter nicht die gleichen Bestandtheile enthielten wie die Samen, den Beweis geliefert, dass zwischen Blättern und Samen hinsichtlich ihrer qualitativen Zusammensetzung keine tiefergreifende Differenzen bestehen. Die Bestandtheile der Blätter, das Digitonin, Digitalin, Digitoxin und der Farbstoff sind identisch mit den in den Samen vorkommenden Substanzen. Als Differenz käme nur das in den Samen nachgewiesene Digitaleïn in Betracht, indessen ist das Vorhandensein kleiner Mengen dieses Körpers in den Blättern wegen der schwierigen Trennung desselben vom Digitoxin und Digitalin nicht

---

1) Caesar u. Loretz Handelsber. 1899. Sept.
2) Arch. d. Pharm. 1899, 6.
3) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 1899. S. 421.
4) Arch. der Pharm. 235, Heft 4. S. 311.

absolut in Abrede zu stellen. Die Mengenverhältnisse, in denen die einzelnen Bestandtheile in den Blättern und Samen vorkommen, sind allerdings verschieden und zwar herrscht in den Samen das Digitalin vor, während in den Blättern das Digitoxin am stärksten vertreten ist. Diese Thatsache giebt eine Erklärung für die vielfach aufgestellte Behauptung, dass das Digitalinum verum das frische Infusum der Blätter nicht zu ersetzen vermöge. Da das Digitoxin eine ca. fünfmal stärkere Wirkung besitzt als das Digitalin, so ergiebt sich, dass theoretisch das Digitoxin denselben Effect hervorbringen muss, wie ein ihm an Gehalt entsprechendes Infusum der Blätter. Zum Schluss weist der Verf. auf die eigenthümliche Thatsache hin, dass das sehr leicht lösliche Digitonin den Uebergang des wasserunlöslichen Digitoxins in wässerige Lösungen bewirkt: es gelingt, das Digitoxin in Gegenwart von Digitonin in wasserlösliche Form zu bringen. Die Methoden, welche der Verf. zur Trennung der einzelnen Bestandtheile benutzte, sind ausführlich beschrieben.

Ueber einen neuen, aus Digitalis abgeschiedenen Körper, das *Digitoflavon*, berichtete Fr. Fleischer[1]). Beim Ausschütteln der Digitalisblätter mit Aether, behufs Gewinnung des Digitoxins ist letzteres regelmässig von sehr kleinen Mengen einer krystallisirenden Substanz begleitet, welche der in Rede stehende Körper ist. Derselbe krystallisirt aus 70%igem Alkohol mit Krystallwasser, löst sich wenig in Aether, wie überhaupt in den üblichen Lösungsmitteln, ist gelb gefärbt und schmilzt beim raschen Erhitzen bei ca. 320°. Die Analyse führte zu der Formel $C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$. Das Digitoflavon ist nicht, wie die übrigen aus der Digitalis isolirten Producte, ein Glykosid. Sein Verhalten gegen Alkalien und bei der Acidylirung zeigt, dass es ein dreiwerthiges Phenol ist und zur Quercetinreihe, also zu den Flavonen zu rechnen ist.

Smilaceae.

Flores Convallariae majalis. Nach der Nordamerikanischen Pharmakopöe wird Radix Convallariae zur Herstellung des Fluidextractes verwendet; da die Wurzel aber nur sehr wenig der stark wirkenden Glykoside enthält, so schlägt Marguliss die ausschliessliche Benutzung der Blüthen vor und giebt für das daraus hergestellte Fluidextract folgende Vorschrift: 100 Th. frisch gesammelter und sofort bei 30 bis 35° getrockneter Blüthen werden grob gepulvert, mit 35 Th. 95gräd. Alkohol und 5 Th. Wasser durchfeuchtet und einige Zeit stehen gelassen. Alsdann bringt man die ganze Masse in einen Percolator

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899. 1184.

und begiesst mit 35 Th. Alkohol und 5 Th. Wasser. Nach zwei Tagen werden aus dem Percolator tropfenweise 85 Th. abgelassen. Zur vollständigen Erschöpfung sind noch etwa 500 Th. Alkohol nöthig. Diese werden gesondert aufgefangen, mit 5 Th. Glycerin versetzt und der Alkohol verdunstet. Der Rückstand wird bei einer Temperatur von nicht über 50° auf 10 Th. eingedampft und mit dem ersten Auszuge gemischt. Nach dem Absetzen und Filtriren wird so viel Alkohol von 70° zugesetzt, dass man 100 Th. Extract erhält [1]).

Radix Sarsaparillae. Eine den echten Sorten äusserlich sehr ähnliche Sarsaparille aus Brasilien beschrieb C. Hartwich [2]). Die 0,4 bis 1 cm dicken Wurzelstücke sind mattbraun, längsfurchig, die dickeren Stücke hohl. Unter dem Mikroscop zeigt der Querschnitt deutliche Unterschiede von dem der echten Wurzel. Zunächst fällt auf, dass sowohl Stärke als auch Calciumoxalat fehlen. Die Hypodermis besteht aus Zellen, welche auf allen Seiten gleichmässig verdickt sind, während die der Endodermis, ähnlich wie bei manchen Sorten der echten Droge an den Radialwänden und an der Innenwand stark verdickt sind. Hier fällt jedoch auf, dass die Verdickungsschichten der Radialwände scharf vorspringen, während sie bei den echten Sorten allmählich zur Aussenwand übergehen. Das radiale Gefässbündel hat bis zu 60 Xylemstrahlen, vor welchen die Endodermis zuweilen von Durchlasszellen unterbrochen ist.

Radix Sarsaparillae. Die Fassung des D.A.- B. III, wonach „nur die bis ungefähr 7 dm langen und 4 mm dicken Wurzeln" gebraucht werden dürfen, ist den Verhältnissen der Praxis nicht angepasst; auch erscheint eine Begrenzung der Wurzeln in der Länge überflüssig, da diese keinen Maassstab für die Güte bildet, im Gegentheil die voll entwickelten, längeren Wurzeln fast immer die besseren sind. Auch die Begrenzung des Durchmessers von 4 mm ist zu niedrig, denn gerade die zwischen 4 und 6 mm dicken Wurzeln bilden die geschätztesten Handelssorten [3]).

Solanaceae.

Der Alkaloïdgehalt der Folia Belladonnae der nach Hager-Fischer-Hartwich's Commentar zum D. A.-B. zwischen 0,3 und 0,6 % und darüber betragen soll, wurden von La Wall und Pursel [4]) nach Prüfung von 10 Handelsmustern im Durchschnitt zu 0,3525 % gefunden, auf lufttrockene, ca. 8 % Feuchtigkeit enthaltende Blätter berechnet. Diese Angabe stimmt mit der von Eug. Dieterich (Helfenberg. Ann., I., Dez.) ziemlich gut überein, welcher bei sechs Bestimmungen 0,24—0,36 % Alkaloïde

1) Caesar u. Loretz Handelsbericht 1899. Sept.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1898. No. 37.
3) Caesar u. Loretz Handelsber. 1899. Sept.
4) Amer. Journ. of Pharm. 1899, No. 8.

fand. Danach dürfte der an verschiedenen Stellen verzeichnete höhere Durchschnittsgehalt zu reduciren sein. Die Bestimmung führten die Verfasser auf folgende, vereinfachte Weise aus: Das erste Chloroformätherextract wurde zur Trockne verdampft und dann noch einige kleine Portionen Aether daraufgegossen und abgedampft, um alles Ammoniak zu entfernen. Dann fügt man ein wenig Alkohol und ein gemessenes, überschüssiges Quantum $^1/_{10}$ Säure zu, verdünnt mit reichlich Wasser, giebt noch 10 bis 15 cc Chloroform zu, schüttelt und rührt tüchtig durch und lässt einige Minuten ruhig stehen. Die schwere Chloroformschicht enthält dann alles Chlorophyll und Fett und die klare wässrige Schicht kann mit dem Indicator versetzt und titrirt werden.

Ueber den *Alkaloïdgehalt der Belladonnablätter* hat auch Puckner[1]) Untersuchungen angestellt, wobei er sich der Keller'schen Methode bediente. Es ergab sich, dass der Alkaloïdgehalt der meisten amerikanischen Belladonnablätter so gering ist, dass diese als untauglich bezeichnet werden müssen. Einzelne gaben nur 0,01—0,03 %. Von einer Anzahl Proben muss angenommen werden, dass sie vor der Blüthe gesammelt sind, denn die aus Deutschland bezogenen Blätter wilder Belladonna, welche vor dem Blühen gesammelt waren, erwiesen sich als wesentlich schwächer (0,34 %) als die während der Blüthezeit gesammelten (0,52 %). Den letzteren ziemlich gleiche Zahlen (0,48—0,50) gaben auch die Blätter zur Zeit der Fruchtreife (0,48—0,50 %), wobei übrigens das Vorhandensein der vielen Samen, die bekanntlich sehr alkaloïdreich sind, auf die Bestimmung Einfluss haben mag. Amerikanische Fluid Extracts of Belladonna lieferten 0,228—0,401 % Alkaloïd.

Folia Stramonii, Belladonnae, Hyoscyami nigri haben Schlotterbeck und Zwaluwenberg bezügl. ihres anatomischen Baues verglichen, um Anhaltspunkte zur Beurtheilung dieser Drogen im gepulverten Zustande zu erhalten. Die Pulver wurden, ohne dieselben erst einzuweichen, direct in Chloralhydratlösung untersucht. Datura Stramonium: Das Blatt ist glatt, lappig gebuchtet, an der Basis ungleich, mit rundlichen Perforationen, mit auf der Unterseite stark hervortretender Mittelrippe. Im Pulver sind lange Pallisadenzellen, vorherrschend, sternförmige, gelegentlich cubische Krystalle. Haare dickwandig, drüsig. Atropa Belladonna: Blatt ist breiteiförmig, in den Stiel auslaufend, ganzrandig glatt. Im Pulver sind grosse runde Krystallzellen, mit Krystallsand oder Raphiden gefüllt. Hyoscyamus niger; Blatt ist behaart, tiefbuchtig, an der Basis stengelumfassend. Im Pulver sind Zellen mit prismatischen oder Zwillingskrystallen, seltener sternförmige Krystalle.

Der wirksame Stoffe des Cayennepfeffers. K. Micko hatte schon früher festgestellt, dass in den Früchten von Capsicum annuum L. (Paprika) Capsaïcin enthalten ist, welches den scharfen

1) Journ. of Pharmakol. 1898. Dec., S. 254.

Geschmack bedingt [1]), Mörbitz [2]) nannte nach seiner Forschung dieselbe scharfe Substanz Capsacutin und beschreibt die erhaltenen Krystalle als scharf aromatisch vanilleartig riechend. Micko hatte dagegen festgestellt, dass das Capsaïcin in reinem Zustand geruchlos ist, und dass der Vanillegeruch erst nach Behandlung mit Reagentien eintritt. Er versuchte nun festzustellen, ob in den Früchten des Cayennepfeffers, der einen bedeutend schärferen Geschmack hat, wie der Paprika, derselbe scharfe Stoff enthalten ist. Es gelang ihm, Krystalle zu gewinnen, die genau dieselben Identitätsreactionen zeigten und dieselbe molekulare Zusammensetzung hatten, wie das Capsaïcin aus dem Paprika. Was die Ausbeute jedoch betrifft, so war dieselbe zwanzigmal grösser im Cayennepfeffer als im Paprika, wodurch der bei weiten schärfere Geschmack erklärt ist. In beiden Capsicumarten ist demnach derselbe scharfe Stoff, das Capsaïcin, enthalten, dem die Formel $C_{18}H_{28}NO_3$ zukommt [3]).

Von van den Driessen Mareeuw [4]) wurden die Samen von *Datura fastuosa*, welche in Indien innerlich als Anthelminticum und äusserlich gegen Herpes medicinische Verwendung finden, untersucht. Sie enthalten 10,9 % Fett und 0,19 % Hyoscyamin. Die nierenförmigen, hellbraunen Samen zeigen auf dem Querdurchschnitte eine dunkelbraun gefärbte Cuticula; darauf folgt die aus hellgelben, grossen Steinzellen gebildete äussere Samenhaut, hierauf die innere Samenhaut, aus fünf bis sechs Reihen von Zellen ohne Inhalt bestehend, darauf folgt eine Reihe viereckiger Zellen, deren dicke Wandungen braun gefärbt sind, dann das Parenchym des Endosperms, dessen Zellen mit reichlich Fett erfüllt sind. Das Hyoscyamin hat seinen Sitz in den dicken viereckigen Zellen und wahrscheinlich auch im Endosperm, es fehlt in der Cuticula und in der Samenhaut.

Die Kenntnis der Fabiana imbricata Ruiz et Pav. (Pichi-Pichi) ist durch Arbeiten von Kunz-Krause [5]) wesentlich erweitert worden. Die obige amerikanische Solanacee liefert eine aus den beblätterten Zweigen und dünneren Aststücken bestehende Droge, Mit dem Absud des Holzes will man gute Erfolge bei Eiterungen der Niere, der Blase und des Magens erzielt haben. In Amerika werden die Blätter und dünnen Zweige als Mittel gegen den Leberegel des Viehes benutzt. Die Pflanze bildet einen mit wohlriechendem Harze bedeckten Halbstrauch. Die Droge besitzt einen schwach harzig-balsamischen Geruch und aromatisch-bitteren Geschmack. Sie ist sehr harzreich. Die chemische Untersuchung durch den Verfasser ergab folgende Resultate: 1. *Fabiana imbricata* enthält ausser dem im Holze und in den Blättern vorkommenden Cholin ein Alkaloïd nicht,

---

1) d. Ber. 1898. 205. 2) ebenda 1897. 215.
3) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 411.
4) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1899. S. 14.
5) Arch. der Pharm. Bd. 237, 1899. Heft 1.

dafür aber 2. eine Anzahl stickstofffreier, charakteristischer Pflanzenstoffe und zwar a. Fabianol und als dessen Oxydationsproduct: b) Fabianaresen; c) Fabianaglycotannoïd und als voraussichtliche weitere Spaltungsproducte desselben: d) 4-Oxy-, 5-Methoxycumarol (Chrysatropasäure) und e) einen nicht krystallisirbaren und nicht drehenden, aber reducirenden Zucker, f) ein charakteristisches Weichharz, welches wahrscheinlich direct oder indirect als die Muttersubstanz der vorgenannten Körper anzusehen ist. Die Entstehung dieser letzteren aus dem Weichharz lässt sich durch das Schema:

Weichharz
- Fabianol —— $+O_2$ —— Fabianaresen
- Fabianaglycotannoïd < Chrysatropasäure, Zucker

ausdrücken. 3. Die Blätter sind reich an Magnesiumphosphat.

Von Hyoscyamus muticus untersuchte J. Gadamer [1]) einige Kilogramm Material, welches ihm von Kippenberger aus Kairo überlassen worden war. Das Hauptalkaloïd des egyptischen H. muticus ist, wie Verf. in seiner vorläufigen Mittheilung angiebt, Hyoscyamin, das mit grosser Leichtigkeit direct im krystallisirten Zustande aus der Chloroform-Ausschüttelung durch Verdunsten erhalten werden kann. Scopolamin konnte noch nicht aufgefunden werden; aus den Mutterlaugen wurde etwas Atropin isolirt, doch scheint sich dieses erst bei der Bearbeitung zu bilden. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Das Vorkommen von Hyoscyamin im indischen Hyoscyamus muticus ist von Praed [2]) festgestellt worden. Die Pflanze kommt im Pendschab, in Belushistan, Afghanistan und auch anderwärts häufig vor und dient dort als äusserliches Arzneimittel. In Anbetracht ihrer ausserordentlich erregenden Eigenschaften ist sie auch H. insanus genannt worden. Wie Praed mittheilt, wird das in Indien und Persien weit verbreitete Narcoticum „Bhang" nicht allein von Canabis indica bereitet, sondern, besonders in Persien, vielfach auch von Hyoscyamus-Arten. In Belushistan scheint einzig obige Art zur Darstellung von „Bhang" wie auch von „Haschisch" verwendet zu werden. Im Verein mit Andrews hat Praed ein vom Indischen Gouvernement geliefertes Muster der Droge untersucht und daraus durch Alkohol ein Alkaloïd extrahirt, welches aus seinem Goldsalz im reinem Zustande hergestellt wurde und sich als Hyoscyamin erwies. Eine vergleichende Untersuchung von Hyoscyamus niger ergab, dass das von dieser Art in gleicher Weise dargestellte Alkaloïd ausser Hyoscyamin noch Atropin und Scopolamin enthält, während aus H. muticus nur Hyoscyamin gewonnen wurde.

Nach Gilderdale [3]) ist der Unterschied des Hyoscyamin-

1) Arch. der Pharm. Bd. 236, 1899. Heft 9.
2) Pharm. Journ. 4. Ser. 1898. No. 1485.
3) Journ. of Pharm. 1899, Febr. 18. S. 161.

gehaltes aus den Blättern ein- und zweijähriger Pflanzen von *Hyoscyamus niger* dargestellten Tincturen so unbedeutend, dass die Preisdifferenz beider Blattsorten durchaus nicht angemessen erscheint.

Eine neue Methode zur *Bestimmung des Nicotins im Taback* wurde von C. B. Keller[1]) ausgearbeitet: 6 g des trockenen Tabacks werden in einem Medicinglase von 20 cc Inhalt mit 60 g Aether und 60 g Petroläther übergossen, 10 cc Kalilauge von 20 % hinzugefügt und die Mischung kräftig und anhaltend geschüttelt. Das Umschütteln wird während einer halben Stunde öfter wiederholt, worauf die Mischung drei bis vier Stunden ruhig stehen lässt, dann 100 g der ätherischen Lösung durch ein kleines Faltenfilter von ca. 10 cm Durchmesser in ein reines Medicinglas von 100 g Inhalt abfiltrirt. Das Aufrütteln des Tabacks ist hierbei zu vermeiden, damit nicht feine Partikelchen durch das Filter hindurchgehen. Die ätherische Lösung enthält ausser dem Nicotin die nämlichen Stoffe, welche aus Taback in reinen Aether übergehen, ferner mehr oder weniger Ammoniak, welches entfernt werden muss, da sonst die Titration zu hohe Werthe geben würde. Zur Verjagung des Ammoniaks leitet man durch die Mischung einen kräftigen Luftstrom, bis angefeuchtetes rothes Lackmuspapier nicht mehr von der Flüssigkeit gebläut wird. Zur Titration giebt man zu der ammoniakfreien Lösung 10 cc Alkohol, einen Tropfen einer 1 %igen Jodeosinlösung und 10 cc Wasser, verschliesst die Flasche und schüttelt kräftig um. Nicotin und Jodeosin gehen in das Wasser über, welches sich roth gefärbt abscheidet. Nun fügt man eine bestimmte Menge, z. B. 7 cc n/10-Salzsäure hinzu und schüttelt wieder; bleibt die Rothfärbung bestehen, so fügt man wieder 1 cc der Säure zu und fährt in dieser Weise fort, bis Entfärbung eintritt. Hat man einen Ueberschuss von n/10-Salzsäure hinzugesetzt, so titrirt man mit n/10-Ammoniak zurück. 1 cc n/10-Salzsäure entspricht 0,0162 g Nicotin. Durch Multiplikation der gefundenen Menge mit 20 erhält man den Procentgehalt des Tabacks an Nicotin.

Die chemische Untersuchung der Rauchproducte des Tabacks hat nach Thoms[2]) die Bestätigung der Vermuthung Keller's erbracht, wonach die „Stärke" eines Rauchtabacks von dem Gehalte desselben an Nicotin nicht abhängig ist. Cyanwasserstoffsäure konnte in den Rauchproducten nicht gefunden werden, doch kommt Kohlenoxyd und ein sich beim Rauchen bildendes giftiges ätherisches Oel bei der Beurtheilung der Tabackwirkung in Frage. Ferner wurde auch nachgewiesen, dass im Verlaufe des Rauchprocesses ein Theil des Nicotins sich unter Bildung von Pyridin zersetzt. Letzteres ist natürlich an der physiologischen Wirkung des Tabackrauches auch betheiligt.

Der Gehalt des Tabacks an Oxalsäure, Citronensäure und

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1899. S. 309.
2) Pharm. Ztg. 1899, No. 77.

Aepfelsäure wurde durch R. Kissling [1]) bestimmt und hierdurch die Mittheilungen von Keller und Sinnhold [2]) über die Inhaltstoffe, besonders den Nicotingehalt des Rauchtabacks in willkommener Weise ergänzt. Der Gehalt an Oxalsäure liegt bei sämmtlichen Tabacken innerhalb verhältnissmässig enger Grenzen; der Höchstgehalt beträgt 3,72 %, der Mindestgehalt 0,96 %. Bei der Citronensäure sind diese Gehaltsschwankungen wesentlich grösser (Höchstgehalt: 8,73 %, Niedrigstgehalt: 0,55 %). Auch bezüglich der Aepfelsäure zeigen sich erhebliche Schwankungen. Als vorläufig noch recht unmaassgebliche Mittelzahlen für den Gehalt an den drei Säuren führt Verf. folgende an: für Oxalsäure 2,28 %, für Citronensäure 5,75 % und für Aepfelsäure 5,65 %.

Die Eierpflanze, Solanum melongea L., liefert in Japan wie in Serbien in ihren Früchten ein beliebtes Gemüse. Die Früchte der letzteren Provenienz sind von A. Zega [3]) untersucht worden. Sie sind in der Regel ei- oder birnenförmig, seltener langgestreckt, glänzend blauviolett, 100—200 g, ausnahmsweise bis 700 g schwer. Das Innere ist von einem weissen, schwammigen Mark durchsetzt, in welchem die Samen eingebettet liegen. Die Früchte enthielten im Mittel 92,37 % Wasser, 1,51 % Rohproteïn, 0,085 % Rohfett, 4,52 % Kohlenhydrate, 0,888 % Rohfaser, 0,698 % Asche, 3,91 % Mark, 96,07 % Saft, in der Trockensubstanz 19,83 % Stickstoffsubstanzen und 58,47 % Kohlenhydrate. Der Farbstoff lässt sich am besten mit salzsäurehaltigem Alkohol ausziehen. Er löst sich mit schön karmoisinrother Farbe auf. Wird zu dieser Lösung vorsichtig Alkali zugesetzt, so wird dieselbe erst violett, dann tiefblau, blaugrün, schliesslich grün und verschwindet bei grösserem Ueberschusse an Alkali.

Ueber Solaningehalt von Kartoffeln und über eine scharfe Reaction zum Nachweise des Alkaloïds; von Bauer [4]). Verf. fand in je 1 kg gesunder, gekochter und nachher geschälter Kartoffeln im Juli und August 1897 0,02 g, im October 1898 0,026 g Solanin. Gearbeitet wurde nach der Methode von G. Meyer [5]). Als ein durchaus zuverlässiges Reagens zum Nachweis geringer Mengen von Solanin hat sich nach den Beobachtungen B.'s eine Lösung von Tellursäure in mässig verdünnter Schwefelsäure erwiesen. Dieselbe erzeugt, mit dem Alkaloïd auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, eine intensive himbeerrothe Färbung, welche zwei bis drei Stunden bestehen bleibt. Mit bekannteren Alkaloïden, wie Atropin, Morphin, Chinin ect. tritt diese Reaction nicht ein.

Sterculiaceae.

Ueber Sterculia tomentosa und das von dieser Pflanze stam-

1) Chem. Ztg. 1899. 1. 2) Pharm. Ztg. 1898. Nr. 46 u. 89.
3) Chem. Ztg. 1898. Nr 92.
4) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, S. 99.
5) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. XXIII 119. S. 361.

mende Gummi veröffentlicht Ed. Heckel [1]) eine grössere Arbeit. Der Baum heisst im Sudan „M'beppe" „Kongosita", „Komikosita" oder „M'boborg", während er im portugisischen Loanda „Chixé" oder „Ici la Chixé" genannt wird. *Sterculia tomentosa* Guill. et Perr. ist ein 8—10 m hoher Baum, dessen Stamm mit röthlichen Narben bedeckt ist und die Borke in derselben Weise abwirft wie die Platane. Der Stamm der Keimpflanze verdickt sich am Grunde knollenförmig. Die Blätter sind alternirend, sie besitzen einen cylindrischen Stiel und herzförmige dreilappige Spreite. Die zahlreichen Blüthen sitzen in verzweigten axillären Trauben, besitzen fünf klappige Kelchblätter, 15 verwachsene Staubgefässe und einen aus 3—5 Karpellen bestehenden Fruchtknoten. Die Balgfrüchte enthalten zahlreiche, von einem Arillus umgebene Samen mit öligem Endosperm. *Sterculia cinerea* Richard ist eine Varietät obiger Art mit weisslicher Rinde. S. tomentosa liefert ein freiwillig austretendes Gummi, welches sich am Stamme verdichtet und das äussere Ansehen von Tragacanth besitzt. Es ist weiss, von essigartigem Geruche und zerbricht leicht in dünne, eckige Stückchen, die denen von Gummi arabicum ähneln. Die Originalstücke sind 4—5 g schwer, muschelig, warzig, mit glänzender Oberfläche. Das Gummi ist unlöslich in Wasser, quillt aber darin zu einer durchsichtigen Masse auf. Es ist geschmacklos, nicht sauer. Es fliesst in flüssigem Zustande aus Rissen der Rinde. Ein erwachsener Baum giebt im Maximum jährlich 3 bis 4 kg Gummi, wenn man den Stamm durch künstliche Verwundung anzapft; sehr alte Bäume geben kein Gummi mehr. Das Gummi von M'beppe besitzt nach Schlagdenhauffen ein specifisches Gewicht von 1,416, enthält 18,889 Feuchtigkeit und hinterlässt 7,219 % Asche. Kaltes Wasser löst nur sehr wenig des Gummis, in heissem Wasser lösen sich 7—8 %. Im Oelbade und im geschlossenen Rohre mehrere Stunden auf 120° mit Wasser erhitzt, löst sich das Gummi vollständig auf; diese Lösung ist farblos und giebt bei vorsichtigem Eindampfen auf dem Wasserbade ein Gummi, welches sich wie Arabin verhält. In Berührung mit Jod bläut sich weder das naturelle noch das gequollene Gummi, während Tragacanth durch Jod gebläut wird. Tragacanth giebt überdies nur ca. 3 % Asche. Nach allem ähnelt das Gummi sehr dem von *Cochlospermum Gossypium* DC. Die Eingeborenen vom Senegal verwenden das Gummi in verschiedener Weise; sie mischen es mit Hirse zur Herstellung von Speisen, sie brauchen es zum Mästen von Thieren, sie machen Tinte damit dick und verwenden es endlich zur Appretur von Stoffen. 100 kg des Gummis kosten ungefähr 10 Francs, doch wird es bis jetzt noch nicht nach Europa importirt. Wegen seiner leichten Ueberführbarkeit in Arabin dürfte es sich möglicher Weise einen Markt als Appreturmittel erwerben.

---

1) Rép. de Pharm. 1899. Nr. 1 u. 2.

Eine als *Ersatz der Quillajarinde* aus Venezuela eingeführte Droge beschrieb C. Hartwich[1]). Dieselbe besteht aus faserigen Stücken eines gelblichen Holzes und einer ebenfalls faserigen Rinde. Das Holz besteht ganz überwiegend aus Parenchym, das Stärke führt und in dem einzelne oder kleine Gruppen bildende Gefässe auffallen. Ziemlich vereinzelt ist das Holz von breiten tangentialen Bändern stark verdickter Fasern durchzogen. Die den Bändern anliegenden Parenchymzellen enthalten häufig Einzelkrystalle von oxalsaurem Kalk. Die Markstrahlen sind bis sechs Zellreihen breit, ihre Zellen stark radial gestreckt, auf dem Tangentialschnitt fällt ihre ganz aussergewöhnliche Höhe auf. Die Rinde zeigt unter dem Kork einen sclerotischen Ring und in der Mittelrinde vereinzelte Gruppen von Steinzellen. Der Bast lässt in den Baststrahlen Gruppen stark verdickter Fasern mit Krystallzellen am Rande erkennen, die denselben deutlich schichten. In dem zwischen diesen Gruppen liegenden Weichbast fallen zusammengefallene Siebröhrenstränge auf. Es hat sich feststellen lassen, dass diese Droge von einer Sterculiacee stammt und zwar dürfte die Stammpflanze in der Gattung Sterculia selbst zu suchen sein. Es ist dies insofern interessant, als es bisher nicht bekannt war, dass in der Familie der Sterculiaceen Saponine vorkommen. Das wässerige Extract des Holzes betrug 15,5 %, das der Rinde 21,9 %. Die Extracte wurden in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure braunroth, auf Zusatz von Eisenchlorid wurden die ungelösten Theile roth, beim Aufblasen von Brom trat eine rothviolette Färbung ein. Der wässerige Auszug der Droge schäumt stark. Auch der Geschmack der Wurzel erinnert an den saponinhaltiger Drogen, wie Senega, Quillaja etc.

Ueber den *Baobabbaum* (Adansonia digitata L.) hat Padwick[2]) einige Mittheilungen gemacht. Die flaumigen Früchte sind etwa 6 Zoll lang und ähneln einer grossen Birne, sind vielfächrig und enthalten eine grosse Anzahl in einer wachsartigen Pulpa eingebettete Samen. Die Pulpa hat einen säuerlichen Geschmack und wird bei Fiebern und Dysenterie gebraucht. Die Eingeborenen von Betschuanaland mischen sie mit Wasser zu einem erfrischenden und kühlenden Getränk.

Styraceae.

Die Prüfung des Styrax crudus, d. h. des naturellen Rohproductes, welches nur durch Abgiessen von dem ihm mechanisch anhaftenden Wasser befreit worden ist, bewirkt K. Dieterich[3]) in folgender Weise: a) Verlust bei 100 ° C.: Man trocknet 2 g Styrax im Trockenschrank bei 100 ° C. bis zum constanten Ge-

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1899. S. 522.
2) Pharm. Journ. 1899. Febr. 18. S. 158.
3) Pharm. C.-H. 1899, No. 28 und 29.

wicht, b) Bestimmung des alkohollöslichen Antheils: 10 g Styrax wägt man in ein Becherglas von etwa 100 cc Inhalt, löst durch Erwärmen in 100 cc Alkohol von 90%, filtrirt durch ein trocknes, gewogenes Filter in eine tarirte Porcellanschaale und wäscht Becherglas und Filter mit 50 cc heissem Alkohol nach. Die Filtrate dampft man ein und trocknet den Rückstand bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht. Mit der Schaale wägt man zweckmässig einen kleinen Glasstab, der zum Umrühren des Harzrückstandes benutzt wird. Um das beim Eindampfen von Harzlösungen so lästige Ueberkriechen zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Porcellanschaale nicht direct auf das Wasser- oder Dampfbad zu setzen, sondern auf einer grösseren Schaale, welche man mit heissem Wasser gefüllt hat, schwimmen zu lassen. Die Harzlösung kriecht dann nicht höher, als das Niveau des heissen Wassers von aussen an der schwimmenden Schaale beträgt. Wenn man das Filter und Becherglas ebenfalls trocknet und wägt, erhält man den Inhalt an Schmutz und Holztheilen der Droge. c) Bestimmung des alkoholunlöslichen Antheils: Man wägt oben gebliebenen, in Alkohol unlöslichen Rückstand und berechnet auf Procente. d) Asche: Der oben bei 100° C. getrocknete Styrax wird verascht und geglüht, bis gleichbleibendes Gewicht eingetreten ist. e) Säurezahl: ca. 1 g Styrax löst man kalt in 100 cc 95%igen Alkohol und titrirt mit $^1/_2$ N-alkoholischer Kalilauge und Phenolphtaleïn bis zur Rothfärbung. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Lauge mit 28 multiplicirt und auf 1 g berechnet giebt die Säurezahl. f) Verseifungszahl: ca. 1 g Styrax übergiesst man in einer Literflasche mit eingeschliffenem Stöpsel mit 20 cc $^1/_2$ N-alkoholischer Kalilauge und 50 cc Benzin. Man lässt 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titrirt dann ohne Wasserzusatz mit $^1/_2$ N-Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen Cubikcentimenter $^1/_2$ N-Kalilauge mit 28 multiplicirt und auf 1 g berechnet giebt die Verseifungszahl. g) Esterzahl durch Berechnung. Jodzahlen hat Verfasser nicht bestimmt, da er dieselben für Styrax für werthlos hält. K. Dieterich hat auf diese Weise die folgenden Grenzwerthe der echten Styraxsorten festgestellt. 1. Wassergehalt nicht über 30%. 2. Asche: nicht über 1%. 3. Spirituslöslicher Theil nicht unter 60%. 4. Spiritusunlöslicher Theil: nicht über 30%. 5. Säurezahl: 55 bis 75. 6. Esterzahl: 35 bis 75. 7. Verseifungszahl 100 bis 140. Er glaubt, dass denselben grösserer praktischer Werth zukommt, als den von anderen Autoren bisher aus den Extracten des Styrax erhaltenen Werthen. Aus den weiteren Untersuchungen des Verfassers geht hervor, das sämmtliche zugesetzte Fremdkörper die Werthe des normalen Styrax verändern und zwar haben die fetten Oele die Säurezahl herabgedrückt, die Esterzahl und die Verseifungszahl erhöht. Terpentin hingegen hat die Säurezahl bedeutend erhöht, die Esterzahl herabgedrückt. An den übrigen Zahlen ist eine Abnormität nicht zu bemerken. Somit scheinen grade die Säure-, Ester- und Verseifungszahlen über die Reinheit

und ausser ihnen die Bestimmung des alkohollöslichen Antheils über den Werth eines Styrax brauchbare Anhaltspunkte zu geben. Fast alle Handelssorten haben sich nach Dieterich's Vergleichsanalysen als verfälscht oder minderwerthig erwiesen.

Zur Prüfung von Styrax; von K. Dieterich [1]).

Die Prüfung von Styrax will Evers [2]) in einem Dieterich's [3]) Anschauungen ziemlich entgegengesetzten Sinne behandelt wissen. Während Letzterer dafür eintritt, das nur aus dem Rohproduct vollgültige Anhaltspunkte für dessen Echtheit zu erlangen seien, ist Evers der Meinung, dass die aus dem gereinigten Styrax erhaltenen Zahlen constanter und zuverlässiger seien.

Styrax crudus wird nach Dietze [4]) von den Exporteuren nicht selten mit 20 % Resina Pini verfälscht. Ein solcher Zusatz erhöht die Säurezahl des Styrax ganz erheblich (auf etwa 80 gegen 55—65) und erniedrigt die Esterzahl (von 104—130 auf etwa 100).

Tiliaceae.

Ein cholesterinartiger Körper in der Rinde der Linde ist von W. Bräutigam [5]) aufgefunden worden. Er extrahirte frische Lindenrinde mit Aether und erhielt nach Verdunstung des Aethers eine bräunliche, klebrige Substanz, die er mit 90 %igem Alkohol auswusch, bis der Spiritus sich nicht mehr färbte, dann mit Kalilauge kochte, das Nichtgelöste auf einem Filter sammelte, mit heissem Wasser auswusch, trocknete und in Aether löste. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand mit heissem, absol. Alkohol aufgenommen und die Lösung mit wässeriger Chlorcalciumlösung versetzt, um die vorhandene geringe Menge von Seife in Kalkseife zu verwandeln. Hierauf wurde das Ganze zur Trockne verdampft und mit Aether extrahirt. Die Aetherlösung hinterliess nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem, 90 %igem Alkohol geruch- und geschmacklose, atlasglänzende Nadeln, die sich in Aether, Petroläther, Benzin und Chloroform leicht lösten, in Wasser und Alkalien unlöslich waren, bei 246° C. schmolzen und sich den angestellten Reactionen zufolge als zur Gruppe der Phytosterine gehörig erwiesen. Auch in der Rinde von Sambucus nigra ist das Vorkommen eines cholesterinartigen Körpers wahrscheinlich.

Umbelliferae.

Der Oelgehalt der Anisfrüchte wechselt augenscheinlich mit der Grösse bezw. Reife derselben. Derselbe betrug nach Heinr. Haensel [6]) bei dem grosskörnigen Samen ca. 2,6 %, bei dem

---

1) Pharm. Ztg. 1899. S. 628. 2) Ebenda. No. 61.
3) Ebenda. No. 67. 4) Ebenda 1899.
5) Ebenda 1898. No. 105. 6) Geschäftsbericht April 1899.

kleinkörnigen nur 1,7 %. Es ist hieraus erneut ersichtlich, dass der abgesiebte kleinkörnige Anis viel weniger ölhaltig ist als der grosskörnige, was darin seinen Grund haben dürfte, dass die kleinen Körner nicht vollständig ausgereift sind.

Zur Verfälschung des Fenchels; von Neumann-Wender [1]). Vor einiger Zeit [2]) hatte Verf. auf die im ausgedehnten Maasse ausgeführte Fälschung des Fenchels durch Auffärben hingewiesen. Verf. hat diesem Gegenstande seine weitere Aufmerksamkeit gewidmet und feststellen können, dass im Laufe dieses Jahres allein ca. 50000 kg gefärbte und zum Theil auch entölte Waare aus Sadagóra exportirt wurden. Weit grössere Mengen werden jedoch aus Skala, Czortkow und Kroroló wka hauptsächlich nach Brünn, München, Augsburg und anderen deutschen Städten verfrachtet. Von extrahirtem Fenchel unterscheidet man 3 Sorten: 1. Die Pressrückstände der Dampfdestillation im Dampfstrome, bestehend aus kleinen, deformirten, schwarzbraunen, leicht zerreiblichen Körnern mit minimalem Oelgehalte. 2. Die von der Destillation mit Wasser herrührenden Samen von ebenfalls brauner Farbe und etwas besserem Aussehen. 3. Endlich kommen noch Körner vor, die aus den Schnapsbrennereien herrühren. Hier wird der Fenchel in Leinensäckchen eingebunden und diese in den Apparat so eingehängt, dass die Alkoholdämpfe die Samen durchstreichen und einen Theil des Oeles mitnehmen. Die so behandelten Körner zeigen sich nur wenig verändert, der Oelgehalt beträgt noch etwa 1—2 %. Da zur Destillation meist nicht rectificirter Weingeist verwendet wird besitzen diese Fenchelsamen einen ausgesprochenen Fuselgeruch. Sehr oft werden die Rückstände von der Wasserdestillation, die nur einen sehr geringen Oelgehalt besitzen, mit fenchelölhaltigem Fusel bespritzt, um höhere Preise zu erzielen. Es ist hier also der merkwürdige Fall der Verfälschung eines Verfälschungsmittels zu verzeichnen. Grüner Eisenocker, welchen Juckenack und Sendtner als Farbstoff bei aufgefärbtem Fenchel constatirten, wird nach den Ermittelungen des Verff. weder in Sadagóra noch in Skala verwendet. Verf. fand nur Chromgelb mit Schwerspat und einen Farblack, der unter dem Namen Schüttgelb im Handel vorkommt, im Gebrauch. Das Schüttgelb ist der durch Niederschlagen mit Alaun und Kreide oder Barytsalzen gewonnene gelbe Farbstoff der Gelbbeeren und Quercitronenrinde, welcher mit Schwerspat versetzt ist. Die Methode von Sendtner und Juckenack zur Erkennung entölter Samen, nach welcher entölte Körner im Wasser untersinken, kann nach den Erfahrungen von Neuman-Wender zu Trugschlüssen führen, wenn sie allein ausgeführt wird. Verf. fand, dass echte und ungefärbte Körner innerhalb derselben Zeit in Wasser untersinken wie gefärbte und extrahirte Samen. Er empfiehlt, die verdächtigen Samen mit Alkohol zu begiessen und zwischen den Händen abzureiben. Der Farbstoff wird so entfernt und man kann mit einer Lupe

1) Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, S. 588. 2) d. Ber. 1897. 770.

die dunkelbraunen extrahirten Körner aussuchen. Diese werden in einem Kelchglase mit Wasser 24 Stunden macerirt. Das Wasser ist nach dieser Zeit dunkelbraun gefärbt; nicht extrahirte Körner ertheilen dem Wasser nur eine gelblichgrüne Färbung.

Untersuchung und Charakteristik der Fenchelsamen. A. Juckenack und R. Sendtner[1]) haben die Fenchelsamen des Handels einer eingehenden Untersuchung unterworfen, bezüglich deren Methoden auf die Originalarbeit verwiesen werden muss. Die für den Pharmakognosten und Nahrungsmittelchemiker gleich werthvollen Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich am besten tabellarisch wie folgt zusammenfassen:

Fenchelsorte	Feuchtigkeit %	Wässriges Extract %	Alkoholisches Extract %	Mineralstoffe %	Gute Körner %	Verkümmerte bezw. entölte Körner %	Erdige Beimengungen %	Erdige, abwaschbare Beimengungen %	Fremde Samen %	Keimzahl
Deutscher Fenchel . .	13,35	22,21	11,16	7,666	94,48	5,52	0	0,538	0	78
Italienischer Fenchel .	11,74	23,87	14,90	7,987	—	—	—	1,120	—	76
Macedonischer Fenchel	9,88	26,10	14,56	8,010	83,63	12,73	4,53	—	—	79
Galizischer Fenchel . .	11,59	21,62	14,27	7,844	74,84	17,37	5,32	4,331	ca. 5	70
Theilweise entölter und gefärbter galizischer Fenchel	10,54	21,40	11,30	7,699	49,65	42,92	5,41	5,053	2,04	25,6

Die Verfasser stellen danach folgende unterste Grenzzahlen auf, deren Unterschreitung auf eine theilweise Extraction der Fenchelsamen sicher schliesen lässt.

Bestandtheile	Deutscher Fenchel %	Italienischer Fenchel %	Macedonischer Fenchel %	Galizischer Fenchel %
Feuchtigkeit unter	11,5	10,0	9,5	10,0
In der Trockensubstanz Mineralbestandtheile, berechnet als wirkliche Werthe unter	8,0	8,0	8,0	8,0
Wässriges Extract unter	23,5	24,0	24,0	24,0
Alkoholisches Extract unter . . .	12,0	13,5	13,5	14,5

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1899. Nr. 4.

Ferner weisen Verfasser darauf hin, dass sie betreffs eines Fenchels, der mehr als 3 % mit Wasser abwaschbare Bestandtheile, bezw. Erde enthält, vorschlagen, denselben als „nicht marktfähig" zu beanstanden. Sollte der Beweis des Vorhandenseins extrahirter Waare auf Grund des Gesammtbefundes noch nicht genügend erscheinen, so darf die Bestimmung der Keimzahl als ausschlaggebend bezeichnet werden. Die Erkennung gefärbter Fenchelsamen und die Bestimmung des Procentgehaltes desselben gelingt bei einiger Uebung leicht mittelst der Lupe. Man breitet die Samen auf weissem Papier aus und sortirt sie. Der einwandfreie Nachweis des Farbstoffes (in den meisten Fällen grüner Eisenocker) geschieht auf folgende Weise: Etwa 50 g Fenchel werden mit Hülfe von Wasser zur Bestimmung der abwaschbaren Bestandtheile etc. vollständig von Ackererde und Schmutz gereinigt (der Farbstoff wird hierbei mit Wasser nicht oder nur in unbedeutendem Maasse abgeschlämmt, da er, weil fettig, haften bleibt) und alsdann in einer Schüttelflasche mit dem etwa dreifachen Volumen absoluten Alkohols überschichtet. Man schüttelt jetzt kräftig mit Hülfe der Schüttelmaschine oder längere Zeit mit der Hand und giesst alsdann unverzüglich (ohne absitzen zu lassen) durch ein geeignetes nicht zu enges Sieb, welches den Fenchel zurückhält. Diese Manipulation wiederholt man zwei Mal. Die vereinigten Alkohole lässt man absetzen und filtrirt. Auf diese Weise erhält man auf dem Filter deutlich den höchst fein vertheilten Farbstoff, allerdings in sehr geringer Menge.

Asa foetida. Wenn das Arzneibuch auch fernerhin Asa foetida in massa zulässt — und das dürfte bei der nicht entfernt genügenden Production von Thränen nothwendig sein —, dann erscheint nach Gehe u. Co. ein höherer Aschengehalt als zulässig geboten. Gleichzeitig bedarf dann aber auch die Angabe, dass die Droge an siedenden Weingeist über die Hälfte ihres Gewichtes abgebe, einer Correctur, da dieser Procentsatz nur in Ausnahmefällen, selbst von losen Thränen nicht immer, erreicht wird. Der Absatz 3 dürfte sich daher zweckentsprechend in folgender Weise fassen lassen: „Die losen oder verklebten Körner, die beim Einäschern von 100 Th. höchstens 6 Th. Asche hinterlassen dürfen, geben an siedenden Weingeist gegen die Hälfte ihres Gewichtes ab und sind den Klumpen, die bei der gleichen Behandlung nur etwa ein Drittheil ihres Gewichtes abgeben und deren Aschengehalt höchstens 30 Th. von 100 Th. betragen darf, vorzuziehen [1])."

Galbanum. Im Handelsgalbanum konnten Tschirch und Knitl keine Galbanumsäure, welche Hirschsohn angetroffen haben will, nachweisen. Der als Galbanumsäure angesprochene Körper ist sehr wahrscheinlich Lävopimarsäure, es könnte demnach eine Verfälschung des Galbanum mit Galipot vorgelegen haben.

1) Gehe u. Co. Handelsber. 1899. April.

Laretiaharz an Stelle von Galbanum zu verwenden, dürfte nach H. Thoms[1]) lohnend sein, wenn es billiger als das Letztere zu beschaffen wäre. Dieses Harz stammt von einer Umbellifere Laretia acaulis Guil. et Hook. aus Chile und spielt dort in der Volksmedicin eine gewisse Rolle. Die vom Verfasser untersuchte Probe stellte eine mit Blatt- und Stengeltheilen sehr reichlich durchsetzte halbflüssige Masse dar, welche einen auffällig an Galbanum erinnernden Geruch besitzt. Nach mechanischer Befreiung des Harzes von den pflanzlichen Organtheilen liess sich ersteres durch Alkohol in zwei Fractionen zerlegen. Der in Alkohol lösliche Theil hinterbleibt nach dem Verdampfen des Alkohols als ein halbflüssiger Balsam von kräftigem Geruch. Wird der Balsam der Destillation unterworfen, so geht gegen 160° eine kleine Menge eines Terpens über, das mit Pinen vielleicht identisch ist. Dann steigt plötzlich der Quecksilberfaden des Thermometers über 300° und es gehen saure Zersetzungsproducte des Harzes über. Aus dem Harz konnte Umbelliferon isolirt werden. Der in Alkohol unlösliche Theil lässt sich nach dem Trocknen durch Behandeln mit Wasser bis auf einen kleinen Rückstand in Lösung bringen. Diese wässrige Lösung trocknet auf dem Wasserbade zu einer gummiartigen Masse ein, die sich in Form kleiner, glänzender, durchsichtiger und schwach bräunlich gefärbter Schuppen abblättern lässt. Die im Arzneibuche für das Deutsche Reich für Galbanum angegebene Salzsäurereaction konnte in schwachem Grade auch mit dem Laretiaharz erhalten werden. Die Ammoniakreaction hingegen wurde beim Laretiaharz nicht beobachtet.

Bestandtheile des Umbelliferen-Opoponax sind, in % ausgedrückt, nach A. Knitl[2]) die folgenden: In Aether lösliches Harz (Ferulasäureester des Oporesinotannols 51,8, in Aether unlösliches Harz (freies Oporesinotannol) 1,9, Gummi 33,782, ätherisches Oel 8,3, freie Ferulasäure 0,216, Vanillin 0,00272, Feuchtigkeit 2,0, Bassorin und Pflanzenreste 2,0. Aus dem ätherischen Oele erhielt Verf. einen weissen, geruchlosen Körper, welcher in spitzen Nadeln sublimirte und bei 133 bis 134° C. schmolz; vorläufig wurde dieser Körper Oponal genannt. Die Schreibweise „Opoapnax“ ist, weil von ὀπός, πᾶν und ἄκος abgeleitet, die richtigere.

Ueber Thapsiaharz; von K. Dieterich[3]). Thapsiaharz, das Extract der Wurzel von Thapsia garganica, wird in Frankreich und Belgien vielfach, bei uns so gut wie garnicht gebraucht. Die Wirkung des Harzes ist bekanntlich äusserlich eine blasenziehende, und zwar entsteht, nicht wie bei den Kanthariden eine grosse Blase, sondern eine Menge kleiner Blasen neben einander. Das Arbeiten mit dem Harze ist daher nicht ohne Gefahr, indem

1) Notizbl. des Berl. Botan. Gart. 1899, No. 19.
2) Arch. d. Pharm. 1899. S. 256.
3) Pharm. Centralh. 1899, No. 17, S. 257.

beim Schmelzen desselben, beim Verdunsten seiner ätherischen, alkolischen etc. Lösungen die kleinen Bläschen häufig genug an Gesicht und Händen der Arbeitenden auftreten. Man muss daher auch bei der Untersuchung des Harzes die nöthige Vorsicht nicht ausser acht lassen. Verf. bestimmte in 5 Harzen, darunter 3 echten, französischen, a) den petrolätherlöslichen Antheil, b) die Verseifungszahl von a auf 1 g berechnet, c) den alkohollöslichen Antheil, d) den alkoholunlöslichen Antheil, e) die Verseifungszahl von c auf 1 g berechnet, f) die Gesammtverseifungszahl des Harzes, g) den Wassergehalt, h) die Asche. Er verfuhr hierbei folgendermaassen: Etwa 1 g Harz wurde, mit genügend viel Sand vermischt, im Soxhlet 3 Stunden mit Petroläther ausgezogen. Nach dem Erkalten wurde die Patrone bei 80° getrocknet, bis kein Petroläther mehr wahrnehmbar war. Längeres Trocknen ist in Rücksicht auf den Wassergehalt des Harzes zu vermeiden. Die Menge des in Petroläther löslichen Theils ergiebt sich aus dem Gewichtsverlust. Der erkaltete Petrolätherauszug wurde am Rückflusskühler mit 20 cc n/2 alkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde gekocht (Stopfen gut schliessen!) und nach dem Erkalten die Verseifungszahl des in Petroläther löslichen Antheils auf die bekannte Weise festgestellt. Die getrocknete Patrone wurde nunmehr in denSoxhlet zurückgebracht, der darunter befindliche Kolben mit 20 cc n/2 alkoholischer Kalilauge und 50 cc Alkohol beschickt und wieder 2 Stunden ausgezogen. Nach dem Erkalten des ganzes Apparates wurde die Patrone bei 100° getrocknet; Gewichtsverlust = alkohollöslicher Antheil. Die im Kolben vorhandene Flüssigkeit wurde mit Säure zurücktitrirt, um die Verseifungszahl des alkohollöslichen Theiles zu erfahren. Die Gesammtverseifungszahl wurde durch Kochen von 1 g Harz in 25 cc n/2 alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler und Rücktitriren nach dem Erkalten bestimmt. Asche und Wassergehalt wurden wie üblich festgestellt, hierbei müssen aber die Abzüge des Trockenschrankes im Freien endigen, was durch Gummischläuche leicht zu erreichen ist. Die Untersuchung der echten Harze ergab folgende Zahlen, auf wasserfreie Substanz berechnet: Wasser 7,43—10,336 %, Asche 0,16—0,415 %, in Petroläther löslich 19,28—25,67 %, Verseifungszahl dieses Antheils 251,94—360,18, in Alkohol löslich 83,46—89,32 %, Verseifungszahl dieses Antheils 367,86—405,55, in Alkohol Unlösliches 0—2,4 %, Gesammtverseifungszahl 336,33—384,47.

Verbenaceae.

Das neuseeländische Farbholz „Puriri“ von *Vitex litoralis*, einem grossen, im nördlichen Neuseeland wachsenden Baume, enthält nach Perkin[1]) zwei Farbstoffe in Form von Glukosiden. 1. Vitexin $C_{15}H_{14}O_7$, das Hauptproduct ist ein canariengelbes,

1) Chem. Ztg. 1898, 22, 1014.

krystallinisches Pulver, welches sich durch seine geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln auszeichnet. Es giebt sehr rein gelbe Nüancen auf mit Chrom- oder Aluminiumsalzen gebeiztem Cattun. 2. Homovitexin $C_{16}H_{16}O_7$ ist nur in sehr geringer Menge im Holz vorhanden. Es krystallisirt in feinen, schlüsselblumengelben Nadeln vom Schmp. 245—246° und unterscheidet sich vom ersteren durch seine leichte Löslichkeit in Alkohol. Die Färbungen mit „Puriri" zeichnen sich durch ihren rein gelben Ton aus und können geschäftlich verwerthet werden.

Zygophyllaceae.

Fructus Ikshugandhae seu Tribuli lanuginosi, heimisch in Belutschistan und Vorderindien, werden neuerdings bei Gonorrhoe, Harnverhaltung, bei Pollutionen und ähnlichen Leiden, sowie auch als Aphrodisiacum verwendet und haben Caesar & Loretz dieselben auf Lager genommen, um darnach aufgetretene Fragen befriedigen zu können. Zuverlässige klinische Resultate über die Wirkungsweise liegen noch nicht vor [1]).

B. Arzneischatz des Thierreichs.

Cantharis (Lytta) vesicatoria. Bertram Snyder [2]) stellt die unterscheidenden Merkmale der spanischen Fliege und ihrer berechtigten und unbererechtigten Concurrenten zusammen, worüber wir kurz berichten wollen. Die Thiere gehören zur Klasse der Insecten, Ordnung der Coleoptera, Familie Meloïdae. Das officinelle Thier ist länglich, oben etwas flach, etwa 15 mm lang, 4 mm breit, metallischgrün, besonders unterseits ins Goldige spielend. Der Kopf ist dreieckig, durch eine feine Linie halbirt, die Fühler sind fadenförmig, die Augen verhältnissmässig klein, Schildchen sehr klein, Beine mit fünf Tarsen. Die sog. chinesische Fliege, Mylabris Cichorii, ist länglicheirund, etwas grösser wie die vorige, besonders breiter, der Kopf ist schwarz, Flügel schwarz und durch zwei breite, gelbe Querbänder gekennzeichnet. Die Fühler sind keulenförmig, die Augen gross. In Nordamerika existiren noch eine Menge Cantharis-Arten, die ebenfalls blasenziehenden Stoff enthalten, z. B. Cantharis vittata, — cinerea, — atrata, — vulnerata. Die erstere ist am besten als Kartoffelfliege bekannt. Etwas kleiner wie die echte Fliege, ist sie am auffälligsten durch drei die Oberfläche des ganzen Insectes durchziehende gelbe Längsstreifen gekennzeichnet. Bei der Gewinnung des Cantharidins machte Snyder übrigens dieselbe unangenehme Erfahrung, die jüngst auch ein deutscher Forscher an sich machte. In Folge eines bei der Destillation des Lösungsmittels mit ver-

1) Caesar u. Loretz, Handelsber. 1899, Sept.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1898, 545.

dampfenden blasenziehenden Stoffes (Cantharidin?), bekam Verf. eine bösartige Augenentzündung, die erst nach längerer ernstlicher Behandlung wich.

Cantharides. Zur Prüfung auf den Cantharidingehalt wird von Gehe u. Co.[1]) eine modificirte Bauduin'sche Probe vorgeschlagen. 25 g fein gepulverte Spanische Fliegen macerirt man mit 100 cc Chloroform und 2 cc Salzsäure 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln und filtrirt alsdann in einem bedeckten Filter. 62 cc des Filtrates werden verdunstet, der Rückstand mit 5 cc Petroläther behandelt und auf einem gewogenen Filter zweimal mit je 10 cc Petroläther nachgewaschen. Das Filter trocknet man bei 60°. Das Gewicht des so gewonnenen Cantharidins muss mindestens 0,12 g (= 0,8 %) betragen.

Zur Kenntnis der Thrane; von W. Fahrion[2]). Auf Grund früherer Untersuchungen über die Thranfettsäuren war Verf. zu folgenden Ergebnissen gelangt: Von gesättigten Fettsäuren enthalten die Thrane nahezu ausschliesslich Palmitinsäure, einzelne wahrscheinlich auch eine geringe Menge Stearinsäure. Von ungesättigten Säuren kommt in den Thranen eine Säure: $C_{17}H_{32}O_2$ vor (Asellinsäure), welche im Einklange mit der von Hazura aufgestellten Regel bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung eine Dioxymargarinsäure ($C_{17}H_{32}O_2(OH_2)$ liefert, sowie eine Säure $C_{18}H_{30}O_2$ (Jecorinsäure), welche der obigen Regel nicht folgt, sondern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Bildung von flüchtigen Fettsäuren tiefergehende Zersetzungen erleidet. Heyerdahl fand im Dorschleberthran bis zu 4 % Palmitinsäure, ferner 2 ungesättigte Fettsäuren von der Zusammensetzung $C_{19}H_{36}O_2$ (Jecoleïnsäure) und $C_{17}H_{26}O_2$ (Terapinsäure). Nach Ljubarsky[3]) enthält der Seehundsthran hauptsächlich Palmitinsäure, von ungesättigten Fettsäuren Oelsäure und Physetöl oder Hypogaeasäure $C_{16}H_{30}O_2$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferten beide zunächst auch eine Dioxymargarinsäure, welche sich erst bei der Reduction als ein moleculares Gemisch von Dioxystearinsäure und Dioxypalmitinsäure erwies. Neuerdings hat Verf. die Versuche über diesen Gegenstand wieder aufgenommen und zunächst die Constanten einer grösseren Zahl von Thranen bestimmt. Da die Thranfettsäuren, in erster Linie diejenigen mit hoher Jodzahl, sehr leicht veränderlich sind, und daher die in üblicher Weise ausgeführte Bestimmung der Verseifungs- und Hehnerschen Zahl unrichtige Werthe liefern kann, so wurde die Analyse der Thrane in folgender Weise vorgenommen: 2—3 g Thran werden mit 10—15 cc einer etwa doppelt normalen alkoholischen Kali- oder Natronlauge in einer Porzellanschaale auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren verseift. Nach vollständiger Verjagung des Alkohols wird die Seife in heissem Wasser gelöst, die Lösung in einen

1) Gehe u. Co. Handelsber. 1899, April. 2) Chem. Ztg. 1899, S. 161.
3) Apoth.-Ztg. 1899, S. 110.



Scheidetrichter gespült, mit verdünnter Salzsäure zersetzt, nach dem Erkalten mit 30—40 cc Petroläther (bei 75° vollkommen flüchtig) tüchtig durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Die wässerige Lösung wird abgezogen, die Petrolätherlösung oben abgegossen, die Oxysäuren mit Petroläther gewaschen und die gesamte Petrolätherlösung in der Platinschaale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Man erhält so die Fettsäuren sammt dem Unverseifbaren. Sie werden in 40—50 cc Alkohol gelöst und mit wässeriger n/2 Lauge neutralisirt. Der Verbrauch, in mg KOH auf 1 g der angewandten Substanz umgerechnet, ergiebt die innere Verseifungszahl. Die neutrale, wässrig-alkoholische Lösung wird mit Petroläther bis zur vollständigen Erschöpfung ausgeschüttelt, die Petrolätherauszüge werden mit 60%igem Alkohol gewaschen und schliesslich zur Trockene gebracht. Man erfährt so die Menge des Unverseifbaren und durch Rechnung das Molekulargewicht der Fettsäuren. Die im Scheidetrichter zurückgebliebenen Oxysäuren werden in warmem Alkohol gelöst, die Lösung ebenfalls in der Platinschaale zur Trockne gebracht, verascht und die Differenz als Oxysäuren oder nach dem Verfahren von Lewkowitsch als oxydirte Fettsäuren in Rechnung gebracht. Die Summe der Fettsäuren, des Unverseifbaren und der Oxysäuren giebt die Hehnersche Zahl. Die so erhaltenen Ergebnisse zeigt folgende Zusammenstellung:

(Tabelle siehe folgende Seite).

In No. 17 und 18 sind wohl ohne Zweifel Robbenthrane, die Leber- und Walfischthrane stammen aus Norwegen, die Sardinenthrane aus Spanien, der Stichlings- und Häringsthran aus Deutschland, der Haifischthran aus Japan, der Thunfischthran aus Italien. Alle Thrane mit Ausnahme des Häringsthrans waren bei Zimmertemperatur flüssig und durchsichtig, waren also jedenfalls vor dem Versand durch Stehen in der Kälte vom grössten Theile des Palmitins befreit worden. Die Farbe wurde in 2 cm dicker Schicht bestimmt, die Jodzahl mit Hübl-Wallerscher Lösung nach 24stündigem Stehen im Dunklen, wobei die Einwage so bemessen wurde, dass der Jodüberschuss möglichst genau 50% betrug. Schon Meerkatz hat darauf hingewiesen, dass die Jodzahlen je nach dem angewandten Jodüberschuss stark differirende Ergebnisse liefern, ausserdem kommt auch noch die Einwirkungsdauer der Jodlösung hierfür in Betracht. Vergleichswerthe bekommt man aber, wenn man stets nach derselben Schablone arbeitet. Der Gehalt an Unverseifbarem liegt bei allen Thranen unter 2%. Es kommen aber auch, besonders wenn der Dorschfang gering ausfällt, Thrane in den Handel, welche 5% und noch mehr Unverseifbares enthalten. Man wird mit der Annahme kaum fehl gehen, dass ein guter Thran nicht mehr als 3% Unverseifbares enthalten soll. Wegen der leichten Oxydirbarkeit der Thranfettsäuren enthalten jedenfalls alle Thrane Oxysäuren. Ihre Menge ist in vorliegendem Falle sehr gering, nur Thunfischthran macht eine Ausnahme. Um den Medicinalthran ganz frei von Oxysäuren zu erhalten, wird derselbe nach

Lfd. No.	Bezeichnung	Farbe	Jodzahl	Säurezahl	Innere Verseifungszahl	Hehnersche Zahl	% Unverseifbares	% Oxysäuren	% Fettsäuren	Molekulargewicht der Fettsäuren
1	Medicinalthran	hellgelb	166,2	1,8	181,9	96,49	0,78	0,23	95,48	294,1
2	Gelbblanker Dorschthran	gelb	162,4	23,5	180,0	96,52	1,30	0,61	94,01	294,4
3	Brauner Leberthran (1896)	braun	140,6	30,9	174,2	95,46	1,50	1,29	92,67	298,2
4	do. (1897)	do.	159,8	139,9	174,2	97,05	1,91	1,49	93,65	301,0
5	Sardinenthran	gelb	191,7	19,2	185,2	95,60	0,48	0,61	94,51	285,7
6	do.	roth	167,9	21,7	177,2	96,55	1,01	1,35	94,19	297,7
7	do.	röthlichgelb	160,9	4,6	179,5	97,08	0,63	0,94	95,51	299,5
8	Stichlingsthran	gelb	162,0	21,6	181,5	95,78	1,73	0,62	93,43	287,4
9	Häringsthran	gelbbraun trüb	123,5	44,6	178,5	95,64	0,99	1,59	93,06	291,9
10	Japanthran	hellgelb	164,0	10,8	185,8	95,52	0,52	1,16	93,84	282,8
11	do.	bräunlichgelb	157,6	34,2	189,1	96,58	0,67	0,75	95,16	281,7
12	do.	hellgelb	135,7	12,3	181,4	97,04	0,82	0,41	95,81	295,7
13	do.	röthlichgelb	108,5	34,5	180,0	96,82	0,86	0,62	95,34	296,6
14	do.	gelb	100,1	28,2	183,8	96,51	0,79	0,49	95,23	290,2
15	Haifischthran	hellgelb	138,6	8,2	175,1	97,26	1,68	0,18	95,40	305,1
16	Thunfischthran	dunkelbraun	155,9	34,6	177,0	95,79	1,00	3,11	91,68	290,0
17	Isländer Thran	roth	160,8	46,4	181,0	95,84	1,68	0,63	93,53	289,4
18	Neufundländer Thran .	hellgelb	149,0	1,4	195,9	96,83	0,29	0,29	96,25	285,3
19	Robbenthran	rothgelb	146,2	43,1	184,4	95,96	0,79	0,75	94,42	286,7
20	Walfischthran	röthlichgelb	116,2	49,5	184,9	96,70	0,69	0,57	95,44	289,0
21	do.	hellgelb	106,1	4,2	177,3	95,19	0,70	1,44	93,05	293,9
22	do.	röthlichgelb	105,8	51,4	176,7	96,49	1,77	0,39	94,33	298,9

einem neueren Verfahren aus ganz frischen Lebern durch Dampf in einer Kohlensäureathmosphäre ausgeschmolzen. Das Molekulargewicht der Fettsäuren sinkt beim Sardinen- und Walthran mit steigender Jodzahl. Dies würde mit dem Vorkommen einer ungesättigten Fettsäure $C_{18}H_{30}O_2$ (Molekulargewicht 278) ziemlich im Einklang stehen.

Oleum Jecoris Aselli. Den von Gehe & Co. bereits im Frühjahrsberichte von 1897 ausgesprochenen Ansichten hinsichtlich der Erweiterung des Arzneibuchtextes möchten dieselben bei Oleum Jecoris Aselli noch die Aufnahme einer bestimmten Säurezahl als wünschenswerth hinzufügen, und zwar würde sich, den Erfahrungen der Praxis entsprechend, der Verbrauch von 3 mg Kalihydrat auf 1 g Oel als Maximalgrenze empfehlen [1]).

Bei einer *Prüfung des Moschus* in Terpentinöl unter dem Mikroskope, wie solche das D. A.-B. III vorschreibt, kann die in letzter Zeit öfters beobachtete Verfälschung mit Stärkemehl leicht übersehen werden; man bekommt aber ein deutliches Bild derselben, wenn man den Moschus auch mit Wasser anreibt und mit Jodwasser unter dem Mikroskope prüft [2]).

Moschus. Gehe & Co. [3]) berichteten über eine bei Moschus ex vesicis in neuerer Zeit wiederholt beobachtete Verfälschung mit Stärkemehl.

---

1) Gehe u. Co. Handelsber. 1899, April.
2) Caesar u. Loretz Handelsber. 1899, Sept.
3) Gehe u. Co. Handelsber. 1899, April.

II. Pharmaceutische Chemie.

A. Allgemeiner Theil.

Neue Atomgewichte. Eine Commission der Deutsch. Chem. Gesellschaft hat bekanntlich eine Tabelle von neu berechneten Atomgewichten veröffentlicht, deren einzelne Werthe sich nicht, wie bisher üblich, auf H = 1, sondern auf O = 16 stützen. Die Atomgewichte aller 71 Elemente wurden dann aus dem unmittelbar oder mittelbar bestimmten Verbindungsverhältniss zum Sauerstoff berechnet. Wir theilen dieselben in der für den Gebrauch der Praxis festgesetzten abgerundeten Form nachstehend mit.

Aluminium	Al	27,1	Nickel	Ni	58,7
Antimon	Sb	120	Niobium	Nb	94
Argon (?)	A	40	Osmium	Os	191
Arsen	As	75	Palladium	Pd	106
Baryum	Ba	137,4	Phosphor	P	31,0
Beryllium	Be	9,1	Platin	Pt	194,8
Blei	Pb	206,9	Praseodym (?)	Pr	140
Bor	B	11	Quecksilber	Hg	200,3
Brom	Br	79,96	Rhodium	Rh	103,0
Cadmium	Cd	112	Rubidium	Rb	85,4
Cäsium	Cs	133	Ruthenium	Ru	101,7
Calcium	Ca	40	Samarium (?)	Sa	150
Cerium	Ce	140	Sauerstoff	O	16,00
Chlor	Cl	35,45	Scandium	Sc	44,1
Chrom	Cr	52,1	Schwefel	S	32,06
Eisen	Fe	56,0	Selen	Se	79,1
Erbium (?)	Er	166	Silber	Ag	107,93
Fluor	F	19	Silicium	Si	28,4
Gallium	Ga	70	Stickstoff	N	14,04
Germanium	Ge	72	Strontium	Sr	87,6
Gold	Au	197,2	Tantal	Ta	183
Helium (?)	He	4	Tellur	Te	127
Indium	In	144	Thallium	Tl	204,1
Iridium	Ir	193,0	Thorium	Th	232
Jod	J	126,85	Titan	Ti	48,1
Kalium	K	39,15	Uran	U	239,5
Kobalt	Co	59	Vanadin	V	51,2
Kohlenstoff	C	12,00	Wasserstoff	H	1,01
Kupfer	Cu	63,6	Wismuth	Bi	208,5
Lanthan	La	138	Wolfram	W	184
Lithium	Li	7,03	Ytterbium	Yb	173
Magnesium	Mg	24,36	Yttrium	Y	89
Mangan	Mn	55,0	Zink	Zn	65,4
Molybdän	Mo	96,0	Zinn	Sn	118,5
Natrium	Na	23,05	Zirconium	Zr	90,6
Neodym (?)	Nd	144			

Die Zahlen sind im Allgemeinen nur mit so viel Stellen angegeben, dass noch die letzte als sicher angesehen werden kann. Für Wasserstoff ist der richtige Werth 1,008, doch ist mit Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis die Abrundung auf 1,01 als zulässig erachtet worden, da sie nur einen Fehler von $^1/_5$ % bedingt. Die Elemente, deren Namen mit einem Fragezeichen (?) versehen wurden, sind mit Unsicherheiten entweder hinsichtlich ihrer Homogenität oder bezüglich ganzer Einheiten ihrer Atomgewichtswerthe behaftet [1]).

Welche Gläser schützen am besten die Arzneimittel gegen die chemischen Strahlen des Tageslichtes? von H. J. Möller [2]). Zu den Versuchen hat Möller hauptsächlich die photographischen Methoden verwendet, indem er in der Dunkelkammer die gefärbten Glasplatten, deren Einwirkung er prüfen wollte, in einer bestimmten Reihenfolge auf die präparirte photographische Platte legte und danach die Platte ganz kurz bei schwachem Tageslichte exponirte; schliesslich wurde die Platte auf gewöhnliche Weise entwickelt und fixirt. Verf. hat auf diese Weise Bromsilber, Chlorsilber, die lichtempfindlichen Eisensalze, Quecksilbersalze, Chromsalze, Goldsalze und Uransalze nebst Jodkalium geprüft. Nach seinen Versuchen ist folgende Scala aufzustellen: Stark gegen die chemische Wirkung des Tagelichtes schützen schwarzes, rothes, orangefarbenes, gelbes, braungelbes und rein grünes Glas. Etwas schützen bläulich-dunkelgrünes, violettes und milchiges Glas. Nicht schützen blaues und farbloses Glas. Die Goldsalze werden auch von bläulich-grünem Glase geschützt. Viele andere Stoffe, wie Chlorophyll, Pyrogallol, Chlor, Nitroprussidnatrium verhalten sich den gefärbten Gläsern gegenüber ungefähr wie oben genannte Stoffe.

Ueber colloïdale Metalle. Als Bestätigung früherer Befunde von anderer Seite und Ergänzung seiner eigenen Arbeiten veröffentlichte A. Lottermoser [3]) einige interessante Beobachtungen, die geeignet erscheinen, die wasserlösliche Form der Metalle und ihren chemischen Charakter näher zu erklären. *Colloïdales Wismuth* erhielt Verf., wie Vanino und Treubert durch Reduction von Wismuthsalzen mittelst Zinnoxydul, doch arbeitete er in ammoniakalischer Lösung und erhielt das colloïdale Metall als feinen schwarzen Niederschlag, der sich in Wasser mit tief dunkelbrauner Farbe löst. Aus dieser Lösung wird er durch alle Salze und Säuren wieder ausgefällt. Das so gewonnene colloïdale Wismuth ist aber nicht rein. Es enthält der Niederschlag vielmehr trotz mehrmaligem Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Ammoncitrat noch immer eine beträchtliche Menge Zinn, welches sich nicht leicht entfernen lässt. Lottermoser nimmt desshalb an, dass sich bei dem von ihm und Anderen angewendeten Reduc-

1) Pharm. Ztg. 1899, 92.
2) Arch. for Pharm. og Chem. 1899, S. 253.
3) Journ. f. pract. Chem. 1899, 489.

tionsverfahren ein Gemenge von colloïdalem Wismuth mit colloïdaler Zinnsäure bildet. *Colloïdales Silber* erhielt Verf., ebenfalls mit colloïdaler Zinnsäure gemengt, durch Reduction von Silbersalzen mit Stannosalzen. Man kennt aber auch bereits zinnsäurefreies colloïdales Silber. *Colloïdales Quecksilber*, in welchem Haehnel zuerst grössere Mengen Zinn und Ammoniak als Verunreinigungen nachgewiesen hat, enthält nach Lottermoser das Zinn ebenfalls als colloïdale Zinnsäure, die sich auf dem gebräuchlichen Wege nicht entfernen lässt. *Colloïdales Kupfer* hat Verf. nunmehr auch dargestellt. Wie bekannt, entsteht bei Einwirkung von $SnCl_2$ auf $CuCl_2$, also in schwach saurer Lösung, das CuCl, und es lässt sich diese Methode geradezu als Darstellungsweise des CuCl benutzen. Mit der Bildung des unlöslichen CuCl ist aber auch bei einem grossen Ueberschusse des Reductionsmittels die Reduction beendet. Anders dagegen gestalten sich die Verhältnisse, wenn man genau neutrale oder alkalische Lösungen anwendet. Neutrale Lösungen von $CuCl_2$ und $SnCl_2$ unter Zusatz von Natriumcitrat geben beim Erhitzen zuerst eine farblose Lösung, aus welcher sich aber bald ein ausserordentlich feiner Niederschlag von metallischem, aber unlöslichem Kupfer absetzt, welcher sich nach und nach auch beim Stehen in der Kälte bildet und zwar in kleinen, schön glänzenden Krystallflittern. Wendet man dagegen alkalische Lösungen der beiden Salze an (Verf. hat dabei immer einen Ueberschuss des Zinnsalzes verwendet, mehr als der Gleichung $CuCl_2 + SnCl_2 = Cu + SnCl_4$ entspricht), welche beim Kupfer unter Zuhilfenahme von Natriumcitrat leicht zu erhalten sind, so entsteht beim Erhitzen zuerst eine weisse Trübung, die aber schnell gelb, roth und schliesslich schwarz wird. Der Niederschlag ist ein Gemenge von colloïdalem Kupfer mit colloïdaler Zinnsäure und wird von Wasser mit röthlichschwarzer Farbe aufgenommen. Schliesslich erwähnt Lottermoser, dass bei allen mit Stannosalzen als Reductionsmittel dargestellten colloïdalen Metallen die Trockendarstellung derselben mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist, da sie, sobald man darauf ausgeht, dieselben auch nur einigermaassen von anhaftenden Salzen zu befreien, meist beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure ihre Löslichkeit vollständig verlieren. Auch das colloïdale Quecksilber (in den Handel gebracht von der Chemischen Fabrik von Heyden, unter der Bezeichnung Hyrgol) leidet, wie schon erwähnt, unter diesem Mangel, der also nicht als ein Zeichen nachlässiger Darstellung zu betrachten ist, sondern durch die Schwierigkeiten erklärt werden muss, welche sich der Trennung von colloïdaler Zinnsäure und den anderen colloïdalen Metallen entgegensetzen.

Ueber die Natur der sogenannten colloïdalen Metalllösungen; von K. Stoeckl und L. Vanino[1]). Die Verf. führen den Nachweis, dass die sogenannten colloïdalen Metalllösungen nur Pseudolösungen sind, dass in Wirklichkeit das Metall nicht in gelöstem,

1) Ztschr. physik. Chem. 1899, 30, 98.

sondern nur in suspendirtem Zustande vorhanden ist und sich wegen der ausserordentlich feinen Vertheilung und den dadurch entsprechend erhöhten Reibungswiderständen nur enorm langsam absetzt. Die Farbe der Lösungen lässt Schlüsse auf die Grössenanordnung der Theilchen zu, und es zeigen danach auch diejenigen Lösungen, welche grössere Theilchen suspendirt enthalten, ein entsprechend schnelleres Absetzen. Auch das sonstige optische Verhalten (das durchfallende Licht ist elliptisch polarisirt), sowie das Verhalten beim Durchgange des elektrischen Stromes (das Metall wandert zur Anode, wo es sich zusammenballt) und beim Erhitzen (es erfolgt Ausscheidung durch Zusammenballen der Metalltheilchen infolge der Convectionsströme) sprechen durchaus für den Suspensions-Charakter der metallhaltigen Flüssigkeiten an. Weitere Beweise sind schon die Herstellung solcher Lösungen durch Elektrodenzerstäubung und die Erscheinungen der Pseudofällung. — Das über die colloïdalen Metallsalzlösungen Gesagte, gilt in ganz gleicher Weise für die Metallsulfide.

Eigenthümliche Einwirkung von Neutralsalzen auf Metalle. Von hoher Bedeutung für die chemische Industrie, welche oft in die Lage kommt, Lösungen von Neutralsalzen in Metallgefässen zu verarbeiten und dann bisweilen unerwartete Schädigung dieser Metallgefässe erleidet, dürfte die Beobachtung von Axel Krefting[1]) werden, dass Metallgegenstände, welche in der Lösung eines einzelnen Neutralsalzes völlig unverändert bleiben, von einem Gemisch zweier Salzlösungen stark angegriffen werden. Tauchte er z. B. eine blanke Eisenplatte, welche weder in einer Lösung von Dinatriumphosphat noch in einer Kochsalzlösung sichtbare Veränderung erfuhr, in ein Gemisch von Dinatriumphosphat- und Kochsalzlösung, so überzog sich das Eisen sehr bald mit einer grünen Schicht von Eisenphosphat, welche sich an einigen Stellen zu Warzen verdickte und lange, dünne drahtartige Auswüchse ausschickte. In einer Lösung von Ferricyankalium und Kochsalz bildete sich in analoger Weise auf dem Eisen Turnbulls Blau. Als allgemeine Regel stellt Verf. auf: Wenn ein Metall in die wässerige Lösung eines Neutralsalzes hineingebracht wird, mit dessen negativem Componenten das Metall eine unlösliche Verbindung eingehen kann, so wird diese gewöhnlich gebildet werden, wenn noch ein anderes Neutralsalz gleichzeitig in der Lösung sich vorfindet, auch wenn das Metall in Berührung mit jedem einzelnen der beiden Neutralsalze keine Veränderung erleidet. Zur Erklärung der Erscheinung nimmt Verf. ein Zusammenwirken osmotischer und chemischer Kräfte an, bei dem zunächst infolge der Einwirkung des aus dem dissociirten Kochsalz entstammenden Chlors lösliches Eisensalz entsteht, welches mit dem anderen Neutralsalze der Lösung in Reaction tritt.

W. Herz[2]) berichtete über die *Löslichkeit einiger mit Wasser*

1) D. Chem. Ind. 1898, 508.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1898, 31, 2669.

schwer mischbarer Flüssigkeiten. Die Angaben beziehen sich auf + 22°. 1. Chloroform und Wasser: Mischen von H_2O und $CHCl_3$ giebt Volumverminderung. 1000 cc H_2O + 4,20 cc $CHCl_3$ = 1003,9 cc. 100 Vol. Wasser nehmen also 0,420 Vol. Chloroform auf. Mischung von $CHCl_3$ mit H_2O giebt ebenfalls Volumverminderung. 1000 cc $CHCl_3$ und 1,52 cc Wasser geben 996,2 cc. 2. Schwefelkohlenstoff und Wasser: Mischen von CS_2 mit H_2O keine Volumveränderung. 100 Vol. CS_2 nehmen 0,961 Vol. H_2O auf. Mischen von H_2O mit CS_2 giebt Volumvermehrung. 1000 cc H_2O und 1,74 cc CS_2 geben 1002,08 cc. 3. Ligroïn und Wasser: Wasser und Ligroïn keine Volumveränderung. 100 Vol. Wasser nehmen 0,341 Vol. Ligroïn auf. Ligroïn mit Wasser giebt Ausdehnung. 1000 cc Ligroïn und 3,35 cc Wasser geben 1006,04 cc. 4. Aether und Wasser: Wasser und Aether geben Contraction. 1000 cc H_2O und 81,10 cc Aether geben 1071,45 cc. 100 Vol. H_2O nehmen 8,11 Vol. Aether auf. Aether und Wasser geben Ausdehnung. 1000 cc und 29,30 cc H_2O = 1032,82 cc. 100 Vol. Aether nehmen 2,93 Vol. H_2O auf. 5. Wasser und Benzol: Keine Volumveränderung. 100 Vol. H_2O nehmen 0,082 Vol. Benzol auf. Benzol und Wasser geben Contraction. 1000 cc Benzol und 2,11 cc Wasser = 1001,35 cc. 6. Wasser und Amylalkohol geben Contraction. 1000 cc H_2O und 32,84 cc Alkohol geben 1029,92 cc. 100 Vol. H_2O nehmen 3,284 Vol. Amylalkohol auf. Amylalkohol und Wasser geben ebenfalls Contraction. 1000 cc Alkohol und 22,14 cc Wasser geben 1012,82 cc.

Reactionen in nicht wässerigen Lösungsmitteln. A. Naumann[1]) machte Mittheilung über die Reactionen von Salzen in verschiedenen wasserfreien Lösungsmitteln. Verhalten der Lösung von Mercurichlorid in Aether, Benzonitril, Aethylacetat, Benzol, Aceton: Trockner H_2S, im Ueberschuss in eine Lösung von $HgCl_2$ in einem der 5 Lösungsmittel geleitet, erzeugt einen gelblichweissen Niederschlag von 2HgS, $HgCl_2$. — Ammoniakgas giebt in den Lösungen von $HgCl_2$ in Benzonitril einen Niederschlag von der Zusammensetzung $HgCl_2$, NH_3, in Aethylacetat und Aceton von HgCl, $2NH_3$. — Stannochlorid in je dem gleichen Lösungsmittel schlägt Mercurochlorid nieder. — Silbernitrat in Benzonitril zu $HgCl_2$ giebt einen Niederschlag von AgCl, während $Hg(NO_3)_2$ in Lösung geht, — Einwirkung der Metalle: Aus der Lösung von $HgCl_2$ in Benzonitril scheiden Kupfer, Zink, Aluminium, Zinn rasch, Magnesium, Eisen, Antimon, Wismuth, Nickel, Blei langsam ein Gemenge von Mercurochlorid und Quecksilber aus; Quecksilber fällt Mercurochlorid aus. Arsen, Gold und Platin zeigen keine Einwirkung. — Aus der Lösung von $HgCl_2$ in Aethylacetat geben Kupfer, Zink, Wismuth, Magnesium, Antimon, Blei eine Abscheidung von Mercurochlorid und Quecksilber; Quecksilber von Mercurochlorid. Gold, Platin, Nickel, Kobalt, Arsen zeigen keine Einwirkung. — Analog ist das Verhalten erwähnter Metalle gegenüber einer Lösung von $HgCl_2$ in Aceton und zwar einschliess-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, 32, 999.

lich Nickel, während hier Platin, Gold, Arsen keine Einwirkung zeigen. Verf. bespricht dann noch weiter das Verhalten der Lösung von $CuCl_2$ in Aethylacetat, Benzonitril und Aceton und von $AgNO_3$ in Benzonitril und Pyridin gegen verschiedene Reagentien. Es darf aus dem chemischen Verhalten geschlossen werden, dass die untersuchten Salze in den angewandten Lösungsmitteln wenigstens theilweise ionisirt sind. Die Reactionen sind vielfach die gleichen, wie in wässerigen Lösungen. Wo aber eine wesentliche Verschiedenheit der Löslichkeiten der betheiligten Körper in Betracht kommt, scheiden sich ebenfalls die unter obwaltenden Verhältnissen unlöslichen Verbindungen aus, unter Fällungen, die denen in wässerigen Lösungen geradezu entgegengesetzt sein können. So bildet sich beim Zusatz einer Lösung von Kaliumsulfocyanid in Pyridin zu einer Lösung von Silbernitrat in Pyridin ein Niederschlag von Kaliumnitrat, während Silbersulfocyanid in Lösung bleibt.

Ueber die Verdunstungsgeschwindigkeit einiger Inhalationskörper. Ueber diesen bisher wenig bearbeiteten Gegenstand berichtete C. Stich[1]). Der Verf. ermittelte die Verdunstungsgeschwindigkeit von Thymol, Menthol, krystallisirtem Phenol und Creosot unter folgenden Versuchsbedingungen: 1. In Zimmerluft dünn ausgebreitet. 2. Bei Luftbewegung dünn ausgebreitet, so dass 1 l Zimmerluft pro Minute durch einen Recipienten von 800 cc bei 20° gesaugt wurde. 3. Wie vorher, nur wurde die durchstreichende Luft mit Wasserdampf gesättigt. 4. Wie Versuchsbedingung 3, doch wurde die Temperatur im Recipienten auf 37° erhöht. 5. Von aus spirituöser Lösung verdunstender Substanz, indem eine im Recipienten auf ein Drahtnetz gelegte Filtrirpapierscheibe von 5 cc Durchmesser mit Substanzlösung getränkt und durch nachfliessenden Alkohol beständig benetzt wurde. Der für die Versuche nöthige Apparat ist in der Originalmittheilung abgebildet. — Die Ergebnisse zeigten, dass Menthol und Thymol in den ersten vier Versuchsreihen weit weniger als Phenol und Creosot verdunsten, während die Verdunstung aus alkoholischer Lösung bei Menthol und Thymol wesentlich höher liegt, als die Verdunstungsgeschwindigkeit des Phenols. Im allgemeinen schien wassergesättigte Luft mehr der medicamentösen Substanz aufzunehmen, als trockene. Auch über diese Frage verschaffte sich der Verf. Auskunft, indem er die Apparate in einen Wasserthermoregulator stellte und die durchstreichende Zimmerluft mit Chlorcalcium trocknete, resp. mit Wasserdampf sättigte. Die Resultate sind im Einklang mit dem, was nach physikalisch-chemischen Grundsätzen vorauszusehen war. Bei Menthol und Thymol ist der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ohne Einfluss. Beide Stoffe verdampfen in dem ihnen von der Luft zur Verfügung gestellten menthol- resp. thymolleeren Raum nach alleiniger Maassgabe ihres nur von der Temperatur abhängigen Dampfdruckes. Uebrigens

1) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 1899, Dez.

erwartet man, wie der Verfasser ausführt, auch in Bezug auf Keimvernichtung und Bildung von Wasserstoffhyperoxyd beim Zerstäuben ätherischer Oele bisweilen von den Sprays mehr, als die Prüfung ergiebt. Stich bekam nach Durchstreichen von 360 Liter Sprayluft durch die Reagenslösungen noch keine Reaction mit Thallium- und Tetramethylpapier, mit Jodkaliumstärke-Eisenvitriol, Kaliumferricyanat und Eisenoxydulsalzlösung. Die Entwickelung von Kokken auf Platten, die im Eucalyptusölspray standen, fand Verf. nicht wesentlich anders, als die im Wasserspray gehaltener.

Untersuchungen über Tropfengewichte betitelt sich eine umfangreiche Arbeit von E. Harnack [1]), durch welche eine Frage zur Erledigung gebracht worden ist, die in pharmaceutischen und medicinischen Kreisen bisher nie ganz geruht hat. Zuletzt war es Eschbaum [2]), welcher recht praktische Vorschläge zur einheitlichen Bestimmung der Tropfengewichte und zur wissenschaftlichen Erklärung der bekannten Differenzen zwischen den Tropfen verschiedener Flüssigkeiten bekannt gab, denen sich theilweise auch E. Harnack [3]) in einer grösseren Arbeit angeschlossen hat. Die nunmehr vorliegende Arbeit desselben Verfassers darf als eine Bestätigung seiner früheren Beobachtungen und als eine Erweiterung der wissenschaftlichen Begründung derselben betrachtet werden, wie sie in diesem Umfange in der Litteratur bisher nicht zu finden gewesen ist. Es kann bezüglich der Einzelheiten an dieser Stelle nur auf die Originalarbeit verwiesen werden. Zusammenfassend mögen aber die Hauptsätze der Harnack'schen Arbeit hier noch einmal Platz finden. Die Tropfenbildung von Seiten der Flüssigkeiten, die an einer Fläche adhärirend zugleich dem Einfluss der Schwere unterworfen sind, ist eine Folge der an jeder freien Oberfläche der Flüssigkeiten herrschenden Oberflächenspannung. Die Tropfengrösse wird vor Allem beeinflusst durch die Grösse der Tropffläche, ferner durch die Form, Beschaffenheit und Stellung der Tropffläche. Diese Momente müssen eigentlich invariabel sein, sind es aber bei den gewöhnlichen, in praxi benutzten Tropfgläschen aller Art leider nicht. Die Schnelligkeit der Tropfenfolge ist auf das Tropfengewicht von sehr erheblichem Einfluss, und zwar steigt mit zunehmender Geschwindigkeit das Tropfengewicht progressiv, d. h. die Tropfen werden um so schwerer, je rascher sie einander folgen, weil die Flüssigkeit um so reichlicher der Tropffläche zufliesst. Sind nun alle die bisher erwähnten Bedingungen gleich, dann wird das Tropfengewicht lediglich durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bedingt, d. h. die Tropfengewichte verschiedener Flüssigkeiten verhalten sich wie ihre Oberflächenspannungen. Das specifische Gewicht der Flüssigkeiten übt auf

1) Pharm. Ztg. 1899. No. 21 u. 22.
2) Pharm. Ztg. 1895, No. 46; dies. Bericht 1895. S. 195.
3) Pharm. Ztg. 1897. No. 16.

das Gewicht der Tropfen keinen wesentlichen Einfluss. Flüssigkeiten, deren Siedepunkt unter dem des Wassers liegt, geben stets weit leichtere Tropfen, als Wasser, haben also eine viel geringere Oberflächenspannung, die mit der Flüchtigkeit abnimmt; aber auch manche Flüssigkeiten, die einen viel höheren Siedepunkt als Wasser besitzen, geben viel leichtere (kleinere) Tropfen, wie z. B. Quecksilber (das freilich das Glas nicht benetzt), conc. Schwefelsäure, Glycerin, Creosot, Phenol etc. Flüssigkeiten von sirupöser Beschaffenheit verhalten sich sehr verschieden; z. B. giebt sirupöse Phosphorsäure (Acid. phosphoric. glaciale) sehr grosse, conc. Schwefelsäure sehr kleine (leichte) Tropfen. Die Methodik, die verschiedenen Substanzen und Einflüsse, welche die Tropfengewichte ändern können und die zahlreichen lehrreichen Beispiele können hier nicht nochmals angeführt werden. Die Harnack'sche Arbeit zeigt aber, wie unbedingt nothwendig die Einführung eines Normaltropfglases in den Apothekenbetrieb ist und unterstützt die Forderungen, welche im vergangenen Jahre Arends [1]) in dieser Richtung aufgestellt hat. Ehe wir ein solches Normaltropfglas aber besitzen, erscheint auch heute noch der seinerzeit von Eschbaum gemachte Vorschlag praktisch, der darauf hinausging, dass den Aerzten anempfohlen werde, sehr stark wirkende flüssige Arzneimittel nach Gewicht oder Cubikcentimetern zu verordnen und den Apothekern es zu überlassen, die Signatur nach einer einheitlich festgestellten (auf einheitlich anzuwendende oder vorher vom Apotheker geprüfte Tropfgefässe zu berechnenden) Tropfentabelle auszustellen, z. B.:

Morph. mur.	0,1	Morph. mur.	0,1
Aquae	20,0	Aq. Amygd. am.	20,0
S. zweistündlich 1 g in Guttis.		S. zweistündlich 1 g in Guttis.	
Das Flaschenetikett würde lauten: zweistündlich 10 Tropfen.		Das Flaschenetikett würde lauten: zweistündlich 19 Tropfen.	

Ueber Trockenmittel. W. Elborne [2]) hat durch praktische Versuche die Absorptionsfähigkeit von Schwefelsäure, geschmolzenem Chlorcalcium und trockenem Kaliumcarbonat für Wasser festgestellt, um zu ermitteln, welches dieser Trockenmittel, die in Exsiccatoren vielfach benutzt werden, das geeignetste sei. Es zeigte sich, dass die Schwefelsäure dem Chlorcalcium und Kaliumcarbonat als Trockenmittel vorzuziehen ist. Die geringste Absorptionsfähigkeit für Feuchtigkeit zeigte das Kaliumcarbonat. Die gewonnenen Resultate sind vom Verf. graphisch dargestellt.

Zur qualitativen Analyse der Metalle ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff. Um den unangenehmen Geruch des Schwefelwasserstoffs bei der quantitativen allgemein gebräuchlichen Analyse zu beseitigen, hat A. Rawitsch [3]) eine verkürzte Methode

1) Pharm. Ztg. 1898. No. 78.
2) Pharm. Journal 1899, Juli, S. 26.
3) Journal d. Russ. Physico-chem. Gesellschaft, St. Petersburg; d. Pharm. Ztg. 1899. No. 21.

ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff in Anwendung gebracht. Dieselbe beruht auf dem Verhalten der Metalle gegen Schwefelammon. Die Schwefelverbindungen des Nickels und Kobalts werden zu denen der IV. Gruppe gezählt, da dieselben eine grosse Analogie mit jenen aufweisen und zugleich sich schwer in Salzsäure lösen. Die allgemeine Klassification der Schwefelmetalle bleibt indessen dieselbe. Die Metalle werden beim Gang der oben angeführten Analyse in folgende 5 Gruppen getheilt:

I. Gruppe.

Alkalimetalle { werden nicht gefällt vom Schwefelammon, werden nicht gefällt vom Ammoncarbonat.

II. Gruppe.

a) Erdalkalimetalalle { werden nicht gefällt vom Schwefelammon, werden gefällt vom Ammoncarbonat.

b) Magnesium, mit Ammonsalzen Doppelverbindungen bildend, wird bei Zusatz von Chlorammon vom Ammoncarbonat nicht gefällt.

III. Gruppe:

a) Al, Fe, Cr
b) Zink, Mangan { werden gefällt vom Schwefelammon als Oxydhydrate (Aluminium, Chrom) oder als Schwefelverbindungen (Eisen, Zink, Mangan)

löslich in verdünnter Salzsäure (Unterschied von der IV. Gruppe) unlöslich in Schwefelammon (Aehnlichkeit mit der IV. Gruppe und Unterschied von der V. Gruppe).

IV. Gruppe:

Silber, Quecksilber, Blei, Kupfer, Kadmium, Wismuth, Kobalt und Nickel werden gefällt vom Schwefelammon; ihre Schwefelverbindungen sind unlöslich inSalzsäure (Unterschied von der III. Gruppe) und in Schwefelammon Unterschied von der V. Gruppe und Aehnlichkeit mit der III. Gruppe).

V. Gruppe:

a) Arsen, Antimon, Zinn
b) Gold, Platin { werden vom Schwefelammon gefällt als Schwefelverbindungen, die löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels sind (Unterschied von der III. und IV. Gruppe). Salzsäure scheidet leicht aus der Lösung der Sulfosalze die Schwefelverbindungen. Die Salze der Arsen- und der arsenigen Säure werden nicht gefällt vom Schwefelammon, sondern bleiben als 3fach oder 5fach Schwefelarsen mit Schwefelammon in Lösung.

Der Gang der Analyse ist folgender: Die Lösung wird mit Salzsäure versetzt: Silber, Quecksilber und theilweise Blei wird gefällt. Hierbei muss zuvor die Lösung mit Wasser stark verdünnt werden, da in concentrirter Lösung im Niederschlage Chlorbaryum, Chlorstrontium erhalten werden können, da letztere schwer in Salzsäure, leicht dagegen in Wasser löslich sind. Die filtrirte Lösung versetzt man darauf mit gelbem Schwefelammon im Ueberschuss, erwärmt und lässt mehrere Stunden bei Seite stehen; im Niederschlage befinden sich die Schwefelverbindungen der Metalle der IV. und der III. Gruppe (Alumium und Chrom als Oxydhydrate) und die Salze der Phosphorsäure; in Lösung bleiben die Alkalimetalle, Erdalkalien und Magnesium, welche nicht vom Schwefelammon gefällt werden, ausserdem die Sulfosalze der Metalle der V. Gruppe, deren Schwefelverbindungen sich im Schwefelammon lösen. Die Genauigkeit der Reaction mit Schwefelammon hängt lediglich von der Beobachtung einiger Bedingungen ab, die folgende sind: Bei dem allgemein gebräuchlichen Gang der qualitativen Analyse wird die Trennung der

durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelverbindungen der Metalle der V. Gruppe von denen der IV. Gruppe durch Lösen in Schwefelammon vollzogen. Da bei dieser Manipulation ein Theil des Schwefelkupfers in's Filtrat übergeht, so wird angenommen, dass ein kleiner Theil desselben in Schwefelammon löslich ist. 6 Versuche des Autors zeigten nun aber, dass das Schwefelkupfer (sei es durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelammon gefällt) gänzlich in Schwefelammon unlöslich ist, wenn nur folgende Bedingungen eingehalten werden: 1. die Lösung muss zur Zeit der Reaction erwärmt werden, 2. das gefällte Schwefelkupfer darf auf dem Filter nicht mit Wasser ausgewaschen werden. Das Schwefelkupfer, ebenso das Schwefelkadmium sind nach Mendelejeff, wenngleich unlöslich in Schwefelammon, fähig, mit Wasser Hydrozole (lösliche colloïdale Verbindungen) zu bilden. Um dieser Bildung vorzubeugen, ist es unerlässlich, auf folgende Bedingungen bei der Fällung der Metalle aller Gruppen mit Schwefelammon sein Augenmerk zu richten: 1. Erwärmen der Lösung zur Zeit der Fällung mit Schwefelammon, 2. Trennung des Filtrates vom Niederschlage durch Dekanthiren, 3. Waschen des Niederschlages auf dem Filter mit essigsaurem Ammon. Nachdem man nach der Behandlung der Lösung (siehe Schema) mit Schwefelammon die IV. und III. Gruppe, sowie die Salze der Phosphorsäure im Niederschlage erhalten, wird das Filtrat, das die I. und II. Gruppe und die Sulfosalze der V. Gruppe enthält, mit Salzsäure beim schwachen Erwärmen versetzt (bis zur deutlich sauren Reaction), wobei die Sulfosalze der V. Gruppe zerstört und die Schwefelverbindungen derselben gefällt werden. Die Analyse der Metalle der I., II. und III. Gruppe verläuft nach dem allgemein gebräuchlichen Gang. Der Niederschlag vom Schwefelammon, enthaltend die Metalle der III. und IV. Gruppe und die Salze der Phosphorsäure wird in der Kälte mit verdünnter Salzsäure behandelt: in Lösung gehen die III. Gruppe und die Salze der Phosphorsäure, im Rückstande bleiben die Schwefelverbindungen der Metalle der IV. Gruppe (neben Schwefelkobalt und Schwefelnickel). Die Analyse der Lösung verläuft nach dem gewöhnlichen Gang, nur die Trennung des Zink vom Mangan wird nicht mit Schwefelwasserstoff, sondern mit Schwefelammon vollzogen und die gefällten Schwefelmetalle mit 25 %iger Essigsäure behufs Lösung des Schwefelmangans behandelt. Der Rückstand, enthaltend die Schwefelmetalle der IV. Gruppe incl. Schwefelkobalt und Schwefelnickel, wird mit Salpetersäure gekocht: im Rückstande bleibt Schwefelquecksilber. Das Filtrat wird durch Eindampfen von der Salpetersäure befreit, mit Wasser stark verdünnt und mit Chlorammonium versetzt; Niederschlag = Wismuth. Aus dem Filtrate wird das Blei mit Schwefelsäure gefällt, darauf die filtrirte Lösung neutralisirt und mit unterschwefligsaurem Natron gekocht, wobei einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt werden: im Niederschlag befinden sich die Schwefelverbindungen des Kupfers und Kadmiums, in Lösung

bleiben Kobalt und Nickel als Schwefelmetalle, welche mit unterschwefligsaurem Natron nicht gefällt werden. Schwefelkupfer kann nun von Schwefelkadmium nach mehreren Methoden getrennt werden; entweder mit Rhodankalium (nach Fresenius) oder mit oxalsaurem Kalium (nach Reiss). Im ersten Falle befindet sich im Rückstande das Kupfer, im zweiten Falle das Kadmium; oder man übergiesst die erhaltenen Schwefelverbindungen des Kupfers und Kadmiums in einer Porcellanschaale mit kaltem Wasser und fügt ein Stückchen Cyankalium hinzu: Schwefelkupfer löst sich, während das charakteristische gelbe Schwefelkadmium im Rückstande bleibt. Somit führt der Autor mit dieser Methode einen verkürzten Gang der qualitativen Analyse, ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff, an.

Reinheitsbestimmung der chemischen Arzneimittel durch Veraschung. Das Verhalten der chemischen Arzneimittel beim Erhitzen bezw. beim Glühen, dessen sich die Arzneibücher zur Erkennung und theilweise auch zur Reinheitsbestimmung der Arzneimittel bedienen, ist von Doumerque[1]) gesichtet und das Ergebniss zu einer Eintheilung der gebräuchlichen Arzneimittel nach ihrer Flüchtigkeit verarbeitet worden. Der Verfasser unterscheidet: 1. Ohne Rückstand flüchtige Arzneimittel, zu welchen alle organischen und einige anorganische Präparate gehören; die nicht völlige Flüchtigkeit ist ein Zeichen der Unreinheit. 2. Beständige Arzneimittel: ein jeglicher Verlust in der Rothgluthhitze deutet auf ein unreines Präparat. Vollkommen beständig sind: Bromide, Chloride und Jodide des Kalium und Natrium, Carbonate des Kalium, Lithium und Natrium (trocken), Magnesiumoxyd, Blei-, Eisen-, Kupfer- und Zinkoxyd, Kaliumperoxyd und -sulfat. Calciumphosphat, Sulfide des Kalium und Natrium; 1 bis 2 % Gewichtsverlust für hygroskopisches Wasser können geduldet werden. 3. Zum Theil flüchtige Arzneimittel: das Gewicht des beim Glühen hinterbleibenden Rückstandes ist als ein fast sicheres Merkmal der Reinheit anzusehen. In der Rothgluthhitze bleiben zurück: Oxyde, Carbonate, Chloride, verschiedene Phosphate, wasserfreies Salz etc. Verfasser giebt in einer Tabelle die theoretisch berechneten Gewichtsprocente Rückstand für mehr als 70 Arzneimittel an; ob letztere vor dem Wägen etwa über Schwefelsäure getrocknet werden sollen, ist nicht mitgetheilt.

In einer interessanten Arbeit wies P. N. Raikow[2]) auf den Nutzen hin, den in manchen Fällen die *Bestimmung der Entflammungstemperatur organischer Verbindungen* bietet, d. h. die Bestimmung der niedrigsten Temperatur, bei welcher die Verbindung so viel Dampf entlässt, dass die Luft, welche über ihr in einem beschränkten Raume abgesperrt ist, brennbar wird. Die Entflammbarkeit organischer Verbindungen steht zu der

1) d. Pharm. Post. 1899. 483.
2) Chem. Ztg. 1899. 145.



Moleculargrösse der letzteren und der Flüchtigkeit, wie auch zu der Structur in bestimmter Abhängigkeit. Der Entflammungspunkt mancher Verbindungen liegt bedeutend niedriger als der Schmelzpunkt; beispielsweise schmilzt Benzol bei + 6°, während seine Entflammungstemperatur unter — 8° liegt. Durch Beimischen anderer Verbindungen wird der Entflammungspunkt eines organischen Körpers erhöht oder erniedrigt, je nachdem der Entflammungspunkt der ersten höher oder niedriger liegt. So liegt der Entflammungspunkt des absoluten Alkohols bei 12°, während derjenige eines Gemisches von 99,5 % Alkohol und 0,5 % Aether bei 9° und der eines Gemisches von 98 % Alkohol und 2 % Aether bei 2,5° liegt. Man kann also die Bestimmung des Entflammungspunktes zu analytischen Zwecken verwenden; beispielsweise lässt sich so 0,1 % Aether im Aethylalkohol genau erkennen und quantitativ bestimmen. Auch hat Verfasser sich bereits davon überzeugt, dass sich auf die Ermittlung der Entflammungstemperatur des Weines und anderer alkoholischer Getränke eine bequeme Methode zur quantitativen Bestimmung des Alkohols in denselben gründen lässt. Zur Ausführung der Versuche bedient sich Raikow des bekannten Abel'schen Petroleumprobers

Neue Methoden zur Bestimmung des Schmelzpunktes. Statt des gewöhnlich zur Schmelzpunktsbestimmung benutzten Kapillarröhrchens nehmen Kuhara und Chikashige ein Paar Mikroskopir-Deckgläschen, welche halbirt werden, und zwischen welchen die Substanz als Pulver, in Krystallen oder in dünnen Scheiben gebracht wird. Ist die Substanz pulverförmig, so kann die Schicht so dünn wie möglich zwischen den beiden Deckgläsern ausgebreitet werden. Ehe die Substanz schmilzt, erscheinen die Gläser undurchsichtig, wobei man um so genauer den Schmelzpunkt bestimmen kann, je dünner die Schicht ist. Die beiden Gläser werden in einen Halter eingepresst, welcher aus Platinblech geschnitten ist. Man biegt ein solches ein Stück um und schneidet eine Oeffnung heraus, so dass an einer Stelle die Deckgläser frei sind. An dem Platinbleche befestigt man einen Draht und hängt es in ein Reagensrohr an ein Thermometer. Das Reagensrohr erhitzt man in einem Schwefelsäurebade, so dass die Substanz im Luftbade schmilzt. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten empfiehlt F. Jean folgende neue Methode: Ein Platindraht wird wie zu Löthrohrversuchen mit einer Oese versehen, diese, mit einer Fettperle ausgefüllt, 4 Stunden lang kalt liegen gelassen, dann an eine Thermometerkugel angeschlungen, in ein Becherglas mit destillirtem Wasser eingeführt und der Punkt beobachtet, bei welchem der Fetttropfen in der Oese am Rande durchscheinend zu werden beginnt, ebenso der Punkt, wo er völlig durchsichtig wird. Das Mittel beider Punkte ist der mittlere Schmelzpunkt des Fettes. Bleibt die Substanz undurchsichtig, so biegt man das Ende des Platindrahtes in Form einer 8, taucht es in das geschmolzene Fett ein und zieht den Draht nach dem Erstarren des Fettes vorsichtig grade. Als Schmelz-

punkt gilt dann der Punkt, bei welchem das am Drahte hängen gebliebene Fett nach dem Eintauchen in heisses Wasser sich am Draht hinaufzieht und sich auf der Wasseroberfläche ausbreitet [1]).

Auf einen principiellen Fehler bei der quantitativen Analyse vieler Substanzen, die zur Analyse nur theilweise gelöst werden, machte O. Eberhard jun. [2]) aufmerksam. Es giebt viele Analysenvorschriften, die allgemein gehalten, so lauten: Man digerirt oder kocht x g Substanz mit y g A etc. in einem Literkolben, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und verwendet 50 cc zur weiteren Bestimmung; oder: man füllt bis zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt und benutzt 50 cc zur weiteren Untersuchung. Hierbei wird das Volumen des ungelöst Gebliebenen nicht berücksichtigt. Verf. schlägt daher vor, bei nicht ganz gelösten Substanzen nie aufzufüllen, sondern erst zu filtriren, gut auszuwaschen und dann aufzufüllen. Bei Substanzen, die nicht ohne Verlust durch Filtrirpapier gegeben werden können, z. B. Chlorkalk, empfiehlt er, Asbestfilter zu nehmen und unter möglichstem Luftabschluss zu filtriren. Bei der Chlorkalkanalyse verwendet er Filter aus Platindrahtnetz.

Die Fehlerquellen bei Wägungen in Glassgefässen bringt W. Büttner [3]) neuerdings wieder in Erinnerung, indem er sich im Wesentlichen dahin ausspricht: Glas ist bekanntlich im Allgemeinen gegen chemische Agentien nicht so widerstandsfähig, als wohl vermuthet werden sollte, aber selbst heisse Wasserdämpfe sind bei längerer Einwirkung, z. B. auf dem Wasserbade, im Stande, das Gewicht von Glasgefässen zu verändern resp. zu verringern. Diese hierdurch hervorgerufenen geringen Veränderungen dürfen daher bei gewichtsanalytischen Arbeiten nicht vernachlässigt werden, da sie mitunter zu Fehlern Veranlassung geben können. Dampft man z. B. ein Wasserquantum, um den Rückstand auf durchsichtiger Unterlage zu erhalten, in Glasschälchen, Uhrgläschen oder Bechergläschen ein, so kann eine Gewichtsveränderung, welche das verwendete Glasgefäss während des Eindampfens erleidet, die Veranlassung zu falschen Resulaten geben, bei sehr geringen Verdampfungsrückständen können sogar negative Werthe für einen positiv vorhandenen Rückstand erhalten werden. Es empfiehlt sich daher, um den Einfluss einer Gewichtsveränderung des benutzten Glassgefässes während des Eindampfens von vornherein bei der Wägung auszuschliessen, geringe Abdampfungsrückstände, welche in gläsernen Gefässen gewogen werden sollen, zunächst in ungewogenem Gefäss einzudampfen, hierauf dasselbe mit dem Rückstand zu wägen und nun erst das Leergewicht des vom Rückstand mit heissem Wasser bezw. verdünnter Säure behutsam befreiten Gefässes festzustellen.

Verwendung der Centrifuge zum Sammeln der Niederschläge

1) Chem. Centralbl. 1899, II. 273 u. Chem. Ztg. 1899, Rep. No. 38.
2) Ztschr. f. öff. Chem. 1898. 367
3) Pharm. C.-H. 1899, No. 33.



bei gewichtsanalytischen Bestimmungen. Zuckerbestimmung durch Wägung des Kupferniederschlages von G. Meillère und Ph. Capelle[1]). Die in dem physiologischen Laboratorien immer mehr in Gebrauch kommenden kleinen Centrifugen werden von Meillère auch für die Abtrennung von Niederschlägen in der quantitativen Analyse empfohlen. Sie bieten gegenüber den Papierfiltern folgende Vortheile: Auswaschen durch ein Minimum von Flüssigkeit, Verminderung der Wirkung des Luftsauerstoffes, Umgehung der Veraschung des Filters und der damit zusammenhängenden Operationen, Möglichkeit der Abtrennung von Niederschlägen, die in schlecht filtrirenden oder das Filter angreifenden Flüssigkeiten hervorgerufen werden. Die Benutzung der Centrifuge umgeht demnach bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung die Filtration und Reduction des Niederschlages. Die Reduction der Fehlingschen Lösung wird in den Röhren der Centrifuge selbst vorgenommen. Diese Röhren werden in einer concentrirten Kochsalzlösung erhitzt, darauf centrifugirt, zweimal mit siedendem Wasser nachgewaschen, nach dem Abtropfen 5 Minuten bei 150° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Zur Controlle des Resultates kann das Kupferoxydul in der Röhre durch H zu metallischem Cu reducirt werden. — Da einige Glassorten durch alkalische Flüssigkeiten leicht angegriffen werden, ist die Tara der Röhre nach dem Abschluss der Analyse zu prüfen.

Ueber Titerstellung in der Jodometrie. Einen Vergleich der angewandten Oxydationsmittel stellte J. Wagner[2]) an. Geprüft wurden Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kaliumbijodat, Natrium- und Kaliumjodat und -bromat. Kaliumdichromat ist zu verwerfen, da es aus unbekannten Gründen einen um 0,3 % zu hohen Wirkungswerth hat. Am meisten ist zu empfehlen Kaliumbijodat und Kaliumbromat.

Urtiterstellung von Säure. Recht interessante Resultate hat A. Seyda[3]) bei Versuchen über die Urtiterstellung von Säuren erhalten. Er stellte Natronlauge und Salzsäure, um zugleich die Titerflüssigkeiten zur Bestimmung der Verseifungszahl zu gewinnen. Ferner stellte er den Titer der Säure gegen fixes und flüchtiges Alkali, den der Lauge gegen organische und Mineralsäure und benutzte zu diesem Zwecke Natriumbicarbonat, Ammoniumchlorid, Weinstein und die Relation zwischen Natronlauge und Salzsäure. Die Vorbereitung der Titersubstanzen war folgende: Von dem Kaliumbitartrat wurden 200 g in der gerade nöthigen Menge heissem Wasser gelöst und schnell unter der Wasserleitung abgekühlt, abgesaugt, dasselbe nochmals wiederholt, und aus der dritten wässerigen Auflösung durch Alkohol gefällt, abgesaugt und bei 100° C., zuletzt im Vacuumexsiccator über Calciumchlorid getrocknet. Das Ammoniumchlorid wurde gleichfalls dreimal umkrystallisirt, in

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3.) 21. 513.
2) Chem. Ztg. 1899. Rep. 62.
3) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899. 141.

absolutem Alkohol suspendirt, geschüttelt und abgesaugt und in gleicher Weise getrocknet. Davon wurde aus einem Theile eine genaue $^{1}/_{2}$-Normal-Lösung hergestellt, der Rest sublimirt, pulverisirt und unter luftdichtem Verschlusse aufbewahrt. Von dem Natriumbicarbonat diente ein sehr reines Präparat von Trommsdorff. Als Indicatoren dienten Phenolphthaleïn und Congoroth. Verf. benutzte zu den Versuchen geaichte Büretten mit Schwimmer, hielt die Temperatur von 15° genau ein und prüfte die Glasgefässe auf ihre Beständigkeit. Dann stellte er sich eine $^{1}/_{2}$-Normal-Salzsäure her mit Hülfe der Salmiaklösung, von welcher 20 cc mit Lauge unter Kühlung abdestillirt wurden. Nach Anbringung der nöthigen Correcturen und Aufstellung des Standgefässes wurde dann zur Urtiterstellung geschritten. Der Weinstein wurde in heissem Wasser gelöst und heiss mit $^{1}/_{4}$-Normal-Lauge titrirt und dann die Lauge mit der Salzsäure verglichen. Ferner wurde eine gewogene Menge Ammoniumchlorid in Wasser gelöst, Natronlauge zugefügt und mit Wasserdampf destillirt in die Salzsäure, die mit Congoroth tingirt war. Das Ende der Destillation wurde nach Wechselung der Vorlage mit Nessler's Reagens festgestellt. Dann wurde das Destillat zu Ende titrirt. Dabei zeigte es sich, dass die mit Weinstein und Ammoniumchlorid erhaltenen Resultate auf das genaueste übereinstimmten. Nicht so glatt ging es mit Natriumcarbonat; es ergaben sich abweichende Resultate, und infolgedessen war es nöthig, systematische Versuche anzustellen. Zunächst wurden drei Proben des Bicarbonates mit phenolphthaleïnhaltigem Alkohol bei Zimmertemperatur digerirt, und zwar die erste direct, die zweite nach $^{3}/_{4}$ stündigem Erhitzen mit einem Pilzbrenner, wobei die Flämmchen dem Tiegel möglichst genähert wurden, die dritte nach Erhitzung über dem Bunsenbrenner bis zum eben beginnenden Schmelzen. Hierbei färbte sich die dritte Probe sofort roth, was eine theilweise Zersetzung in Kohlensäure und Aetznatron anzeigt. In einer zweiten Versuchsreihe wurde ca. 1 g Bicarbonat in einem Platintiegel ohne Zerdrücken etwaiger Klümpchen und ohne Anpressen an die Tiegelwände 3 mal 30 Minuten über einem Pilzbrenner erhitzt, dann 3 mal über einen Bunsenbrenner zum Schmelzen gebracht. Zwischen jeder Operation wurde der Gewichtsverlust festgestellt und zum Schlusse in einem Schottschen Kolben titrirt, indem mit Salzsäure übersättigt, die Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben, und mit Natronlauge zurücktitrirt wurde. Bei Berechnung des erhaltenen Resultates auf die bei den einzelnen Wägungen erhaltenen Substanzmengen als reines Natriumcarbonat wurden bei den ersten drei Malen Werthe erhalten, die unter den mit Weinstein und Salmiak lagen, nach dem Schmelzen höhere, ein Zeichen, dass nach dem Erhitzen mit dem Pilzbrenner noch Bicarbonat vorhanden war, nach dem Schmelzen sich aber Aetznatron gebildet hatte. In der dritten Versuchsreihe wurde das Bicarbonat nach der üblichen Methode an die Tiegelwandung angepresst, ohne wesentlichen Erfolg. Daraufhin wurde das Bi-

carbonat sorgfältig vorbereitet, alle Klümpchen zerdrückt und ganz locker im Tiegel aufgeschichtet und 1 Stunde bei 220° im Kupferschranke erhitzt. Nach dem Wägen wurde wieder geschmolzen und dann titrirt. Dabei ergab sich, dass auf diese Weise nach dem Erhitzen auf 220° reines Natriumcarbonat erhalten wurde und das Resultat genau mit den anderen beiden übereinstimmte, während nach dem Schmelzen auch hier Aetznatron entstanden war. Für gewöhnlich empfiehlt Verf. das Erhitzen über dem Pilzbrenner, während $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde unter guter mechanischer Vorbereitung, was zwar nicht ganz so gute, aber doch brauchbare Resultate geliefert hat.

Ueber Indicatoren für die Alkalimetrie. Die Kenntniss der Constitution der Indicatoren ist von besonderer Wichtigkeit, wenn es sich um Titration von Körpern handelt, deren Basicität bezw. Acidität nicht stark ausgeprägt ist. Nach den Untersuchungen von F. Glaser[1]) lassen sich nun die Indicatoren in drei Gruppen theilen: 1. Gruppe (gegen Alkali empfindlich): a) Tropaeolin OO, b) Methyl-Aethylorange, Dimethylamidoazobenzol, c) Congoroth, Benzopurpurin, Jodeosin, Cochenille, d) Lackmoïd. 2. Gruppe: Fluoresceïn, Phenacetolin, b) Alizarin, Orseille, Hämatoxylin, Galleïn, c) Lackmus, d) p-Nitrophenol, Guajaktinctur, e) Rosolsäure. 3. Gruppe (gegen Säuren empfindlich): a) Tropaeolin OOO, b) Phenolphthaleïn, Curcuma, Curcumin W, Flavescin, c) α-Naphtholbenzeïn, d) Poirriers Blau C_4B. Aus diesen Gruppen findet man, dass die Natur des Säuremoleküls in der ersten Gruppe stark ausgeprägt ist, während umgekehrt in der dritten Gruppe das Säuremolekül als solches wenig gekennzeichnet ist. Die Indicatoren dieser Gruppe sind daher wenig empfindlich gegen Basen, ihre Salze sind sehr wenig beständig und gegen Säuren sehr empfindlich. Die in der zweiten Gruppe aufgeführten Körper stehen in allen ihren Eigenschaften zwischen der ersten und dritten Gruppe. Da nun homologe organische Säuren bei gleicher Anzahl von Carboxylgruppen um so stärker sind, je geringer ihr Molekulargewicht, lässt sich Ameisensäure mit Hülfe von Lackmustinctur sehr scharf titriren, hingegen bei Essigsäure bedient man sich bereits eines Indicators der dritten Gruppe. Bei höher molekularen einbasischen Säuren wendet man ausschliesslich diese Gruppe an. Mit Schärfe die Titration der Basen auszuführen, ist sehr beschränkt. Nur für die fixen Basen lassen sich sämmtliche Indicatoren benutzen. Ein Indicator zeigt eben den Umschlag nur dann mit Schärfe an, wenn das gebildete Reactionsproduct sich gegen den Indicator neutral verhält. Die mineralsauren Salze schwacher Basen reagiren auf säureunempfindliche Indicatoren mehr oder weniger sauer, sie werden eben in Verdünnung durch Wasser dissociirt, wodurch der stärkere Antheil, in diesem Falle die Säure, zur Reaction kommt. In Folge der stärkeren Basicität sind diese Reactionen bei den Verbindungen

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1899. 237.

der fixen Basen nicht zu beobachten. Trotzdem lassen sich dieselben in starker Verdünnung nicht mit Schärfe titriren, was an der hydrolysirenden Wirkung des Wassers auf den Indicator beruht, weshalb man in diesem Falle als Indicator Jodeosin in ätherischer Lösung wählt. Bei der Titrirung schwächerer Säuren mit einem Indicator der ersten und zweiten Gruppe treten ähnliche Erscheinungen hervor, z. B. wirkt bei den essigsauren Alkalien durch die Hydrolyse des Wassers die Base als der stärkere Bestandtheil auf den Indicator. Angestellte Versuche haben ausserdem ergeben, dass nicht der Einfluss der Kohlensäure der Luft die Indicatoren der dritten Gruppe verändert, sondern dass dies ausschliesslich auf den hydrolytischen Einfluss des Wassers zurückzuführen ist. Das Wasser wirkt eben wie eine Säure, in geringen Verdünnungen allerdings fast unmerklich, in stärkeren aber derartig, dass eine absolut scharfe Titrirung unmöglich wird. Bei den Indicatoren der ersten Gruppe sind diese Erscheinungen umgekehrt, und es erklärt sich diese Thatsache nur durch die, wenn auch äusserst geringe Dissociation des Wassers in seine Ionen H und OH. Da nun die Indicatoren der ersten Gruppe gegen schwache Säuren unempfindlich sind, so kommt hier nur der basische Bestandtheil des Wassers, das H-Atom zur Wirkung. Der Alkohol hingegen wirkt stark dissociationshindernd und veranlasst z. B., dass eine Essigsäurelösung die Methylorange roth färbt, durch Alkoholzusatz wieder gelb wird und erst durch Wasserzusatz saure Reaction annimmt. In umgekehrtem Sinne beeinträchtigt Alkohol bei den Indicatoren der dritten Gruppe, z. B. beim Phenolphthaleïn die Empfindlichkeit namentlich schwacher Basen. Obige Untersuchungen veranlassen uns daher, möglichst wenig Wasser zur Lösung der Titrirsubstanz zu nehmen. Muss jedoch in stärkerer Verdünnung mit einem Indicator der dritten Gruppe titrirt werden, so ist bis zur scharfen Rothfärbung zu titriren und von der zugegebenen $^1/_{10}$-Lauge 0,3 cc in Abzug zu bringen. Für die Reichert-Meisslsche Zahl dürfte sich ein Abzug von 0,2 cc empfehlen. Da ferner bei Titration schwacher Säuren, namentlich bei Gegenwart saurer Phosphatlösungen, ganz bedeutende Differenzen entstehen, sobald der Indicator beliebig gewählt wird, so müsste auch für diese Bestimmungen der Indicator genau vorgeschrieben werden.

Lackmustinctur; von J. Simber [1]). Eine von N. K. Gutkowsky vorgeschlagene, vom Verf. näher beschriebene Methode der Darstellung von Lackmustinctur besteht in folgendem: Lackmus wird 2—3 mal mit 85—90 %igem Alkohol je eine halbe Stunde ausgezogen, darauf mit geringen Mengen Wassers zur Entfernung der in Alkohol unlöslichen Alkalien gewaschen, dann eine halbe Stunde mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Das Filtrat wird mit Kohlensäure gesättigt und nicht weniger als eine Stunde gekocht, um die Bicarbonate zu zersetzen. Dem Filtrate setzt man verdünnte

1) Farmazeft 1899, S. 652.

Schwefelsäure hinzu und kocht von neuem, wobei darauf zu achten ist, dass die Lösung deutlich rosa bleibt, was durch Zusatz kleiner Mengen von verdünnter Schwefelsäure zu erreichen ist. Schliesslich wird die rosa Flüssigkeit in zwei Hälften getheilt und der einen Hälfte Ammoniak bis zur deutlich blauen Farbe zugesetzt, worauf man die rosa gefärbte Hälfte zusetzt, den Ueberschuss von Ammoniak durch Kochen vollständig entfernt. Man filtrirt alsdann und verdünnt die Flüssigkeit so, dass auf 1 Theil Lackmus 10 Theile Wasser kommen. Zur Conservirung der Tinctur können etwas Alkohol oder minimale Mengen Thymol zugesetzt werden.

Höchst empfindliches Lackmuspapier stellte W. Wobbe [1]) unter Benutzung des Dieterich'schen Verfahrens und der Vorschriften der Pharm. Brit. und Helvetica folgendermaassen dar: Bestes schwedisches Fliesspapier wurde ebenso wie bestes Postpapier nach der Vorschrift des Dieterich'schen Manuales entsäuert und getrocknet. Andererseits wurden 100 g bester Lackmus gepulvert und mit 1000 g heissem 95 %igen Alkohol derart extrahirt, dass der Lackmus mit 500, 250 und nochmals 250 g je eine halbe Stunde lang im Kolben am Rückflusskühler gekocht wurden. Die alkoholischen Auszüge wurden beseitigt und der Rückstand mit 1000 g destillirtem Wasser übergossen und 24 Stunden unter bisweiligem Umrühren macerirt, wobei die Ansatzflasche nur mit einem Bausch entfetteter Watte geschlossen wurde. Sodann wurde der Auszug filtrirt und das Filtrat in zwei Theile getheilt. Der eine Theil wurde durch verdünnte Phosphorsäure bis zur deutlichen Röthung versetzt, der andere abermals halbirt, die eine Hälfte mit verdünnter Phosphorsäure bis zur eben beginnenden Röthung versetzt und alsdann mit der anderen Hälfte vermischt. Die so vorbereiteten Lösungen wurden nach eintägigem Absetzenlassen durch Watte filtrirt und mit ihnen das präparirte Papier nach der Dieterich'schen Methode getränkt und getrocknet. Die Reactionsempfindlichkeit stellte Verf. für das rothe Papier gegen Ammoniak und Natriumhyxroyd, für das blaue Papier gegen Salzsäure und Schwefelsäureanhydrid ein. Und zwar gab rothes Fliesspapier deutliche Reaction mit NH_3 1:100000, mit NaOH 1:60000; rothes Postpapier mit NH_3 1:75000, mit NaOH 1:45000. Blaues Fliesspapier gab deutliche Reaction mit HCl 1:100000, mit H_2SO_4 1:80000 (nach einiger Zeit); blaues Postpapier reagirte mit HCl 1:90000 und mit H_2SO_4 1:50000.

Perezol, ein Indicator für die Alkalimetrie. Beim Studium der Pipitzahoasäure oder des Perezons, welches aus Perezia adnata und deren Varietäten gewonnen wird, fand M. Duyk [2]) dass dieser Körper in 0,5 %iger alkoholischer Lösung ein sehr gutes Reagens auf Alkalien ist, mit denen es, selbst bei sehr

1) Apoth. Ztg. 1899. No. 20.
2) Journ. de Pharm. d'Anvers 1899, 491.

grosser Verdünnung, rothviolette oder malvenfarbige Lösungen bildet, welche durch Säuren mit Ausnahme von Borsäure sofort wieder entfärbt werden. Das Reagens ist so scharf, dass destillirtes Wasser nach dem Kochen in einem Glaskolben infolge der Aufnahme geringer Spuren von Alkali eine deutliche Rothfärbung durch dasselbe erfährt. Ausser den fixen und flüchtigen Alkalien reagiren die Alkaloïde in derselben Weise auf Perezol. Umgekehrt dient dasselbe natürlich auch als scharfes Reagens auf Säuren, durch welche ohne jede Zwischenstufe die rothen alkalischen Lösungen sofort entfärbt werden. Alle bisher geprüften Säuren, mit Ausnahme von Borsäure, wirken n dieser Weise. Infolge der leichten Löslichkeit des Perezols in fetten Oelen empfiehlt Duyk dasselbe auch zur Denaturirung bezw. Kenntlichmachung von Fetten und fetten Oelen, Margarine und dergl.

Neuer Indicator für Acidimetrie und Alkalimetrie. Durch Behandlung einer alkalischen Guajakollösung mit einer Lösung von Diazoparanitranilin erhält man nach einer Mittheilung von Riegler[1]) einen braun gefärbten Diazokörper von der Formel:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\N = N.C_6H_3\ O(CH_3)OH,\end{matrix}\right.$$

dessen alkalisch reagirende alkoholische Lösung eine sehr schöne Rothfärbung zeigt, die durch den geringsten Säureüberschuss augenblicklich in ein Gelbgrün übergeführt wird, und somit einen empfindlichen Indicator darbietet. Zur Herstellung des Diazofarbstoffes wird 1 g Guajakol in 50 cc Wasser unter Zusatz von 30 cc 10 %ig. Natronlauge gelöst und mit einer in folgender Weise erhaltenen Lösung von Diazoparanitranilin vermischt: 1,25 g Paranitranilin werden mit 50 cc Wasser und 4 cc conc. Salzsäure unter Umschütteln bis zur völligen Lösung erwärmt, darauf mit 100 cc kaltem Wasser vermischt, und nun nach dem völligen Erkalten noch eine Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in etwa 30 cc Wasser hinzugegeben. Beim Vermischen dieser Lösung mit der alkalischen Guajakollösung entsteht eine rothgefärbte Flüssigkeit. Man fügt zu derselben tropfenweise conc. Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction, filtrirt den ausfallenden Farbstoff ab, wäscht ihn bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser aus und trocknet ihn im Exsiccator über Schwefelsäure. Durch Lösen von 0,2 g desselben in 100 cc Alkohol erhält man den Indicator, welcher Phenolphthaleïn an Empfindlichkeit übertreffen soll.

Ueber die Methode, den Gehalt von Lösungen mittelst der Refraction zu bestimmen; von Ernst Edw. Sundwik[2]).

Ueber die Bezeichnung procentischer Angaben. An Stelle des unbestimmten Zeichens %, welches vielfach unterschiedslos für

1) Bull. Soc. de Sciente din Bucuresci 1899. 453.
2) Pharm. Centralb. 1899, 573; vergl. dies. Ber. 1898. S. 227.

Gewichts- wie für Volumprocente gebraucht wird, empfiehlt Fr. Bolm[1]) folgende Bezeichnungen einzuführen: Für

a g eines Stoffes in 100 g eines anderen Stoffes p/p.
a cc eines Stoffes in 100 cc eines anderen Stoffes v/v.
a g eines Stoffes in 100 cc eines anderen Stoffes p/v.
a cc eines Stoffes in 100 g eines anderen Stoffes v/p.

Soll der Gehalt in 1000 Th. ausgedrückt werden, so könnte man entsprechend dem bisherigen Gebrauche einfach schreiben:

p/pp; v/vv; p/vv; v/pp.

Apparate.

Celluloid-Geräthe. Die Firma Dr. R. Hase in Hannover bringt Trichter, Aräometercylinder, Messcylinder, Löffel, Spatel, Wägeschiffchen und Waageschaalen aus durchsichtigem Celluloid gefertigt in den Handel, von denen namentlich die Trichter und Messcylinder als sehr brauchbar geschildert werden. Diese Gegenstände empfehlen sich durch ihre Unzerbrechlichkeit vortheilhaft gegenüber den gleichen Geräthen aus Glas und dadurch, dass sie nicht rissig werden, gegenüber den aus Horn gefertigten Geräthschaften; sie sind selbst gegen concentrirte Mineralsäuren widerstandsfähig. Einer brieflichen Mittheilung des Herrn Dr. R. Hase entnehmen wir noch Folgendes: „Da die Celluloid-Trichter mittelst Bronze-Form hergestellt werden, so leuchtet leicht ein, dass der Winkel genau 60° ist, und dass die Wandungen nicht die leisesten Wellen aufweisen, wie es ja der Glastrichter unfehlbar mit sich bringt. Auch ist der Celluloid-Trichter nicht so empfindlich, wie die Meisten glauben. Ich habe die Aräometer-Cylinder tagelang mit Ammoniak oder mit Mineralsäuren, sogar mit einer Mischung von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure gefüllt, stehen gelassen, ohne dass sich Aenderungen im Material oder Form zeigten".

Stativ. Ein Universalstativ (aus Eisen oder Holz herstellbar) liefern Peters & Rost[1]) in Berlin N. Ein zweiarmiger Halter, welcher durch eine Muffe beweglich und um seine Achse in senkrechter Richtung drehbar ist, trägt an jedem Ende eine drehbare Klemme. Das Universalstativ eignet sich dazu, Retorte und Vorlage gleichzeitig oder einen Liebig'schen Kühler einzuspannen und in geeigneter schiefer Lage festzuhalten.

Ein vereinfachter Bunsenbrenner; von F. Allihn. Zur Construktion eines vereinfachten Bunsenbrenners hat Verf. das Prinzip von Hugh Marshall benutzt, der die Gasausströmungsspitze (Piston), welche beim gewöhnlichen Bunsenbrenner im Fuss eingeschraubt ist, vollständig weglässt und sie durch einen in den Fuss eingebohrten seitlichen Kanal ersetzt. Verf. hat die Oeffnung für den Gaseintritt direct in der Wand des Brennerrohres angebracht und zwar an der Stelle, wo das Schlauchstück angelötet ist. Die Luftzuführung geschieht durch das offene untere Ende des Brennerrohrs. Auf diese Weise erhält man die denkbar einfachste Form des Bunsenbrenners, die gewissermaassen nur ein einfaches T-Stück darstellt. Durch die schräg gebohrte Oeffnung strömt das Gas in das Bunsenrohr ein und vermischt sich dort mit der Luft, welche von unten eintritt. Wenn der Brenner für den gewöhnlichen Gebrauch im Laboratorium bestimmt ist, so wird er in einen gusseisernen Fuss eingeschraubt. Er kann aber auch ohne Fuss benutzt werden und wird dann in ein beliebiges Stativ eingespannt. Der neue Brenner bietet gegenüber dem gewöhnlichen Bunsenbrenner folgende Vortheile: Da die Ausströmungsspitze fortfällt und das Brennerrohr unten offen ist, so ist

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1899, 351.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1899. 175.



eine Verstopfung durch in den Brenner gelangende feste oder flüssige Verunreinigungen so gut wie ausgeschlossen. Die Reinigung des Brennerrohres wird auf die einfachste Weise mit einer Bürste bewirkt. Herstellung und Vertrieb des Brenners geschieht durch die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin [1]).

Ein billiger Korkbohrer-Schärfer; von W. Lenz [2]). Seit vielen Jahren benutzt Verf. mit bestem Erfolge zum Schärfen der Korkbohrer eine gewöhnliche Schere. Der spitze Schenkel derselben wird soweit als möglich in die Röhre eingeführt, dann wird die Schere locker geschlossen, der zweite Schenkel also mit der Schneide gegen das zu schärfende Ende des Korkbohrers ohne besonderen Druck gelegt. Wenn man nun die Scheere mit der einen Hand leicht aber stetig hält und das Korkbohrerrohr mit der anderen Hand gegen die Schärfe des äusseren Scherenschenkels dreht, so wird die Röhre angeschärft.

Rührer. Der von Meyerhoffer für Löslichkeitsbestimmungen benutzte Schraubenrührer besteht aus einem Glasstab, welcher am unteren Ende spatelförmig verbreitert und gleichzeitig spiralig gewunden ist. Angetrieben wird der Rührer mittelst Schnur und Rolle durch eine Turbine. Zur Führung geht er durch einen durchbohrten Stopfen und am oberen Ende in einem mittelst Stativ festgeklemmten Glasrohr. Den Schraubenrührer liefert die Firma Max Kähler & Martini in Berlin.

Rührvorrichtung nach Priesemuth [3]). An dem Ende eines Metall- oder Glasstabes sind 5 bis 6 Flügel mit windschiefen Flächen radial verbunden. In Abständen von je 5 bis 6 cm von der unteren Flügelgruppe sind noch je 2 Flügel in gleicher Weise angebracht; die schiefen Flächen dieser stehen jedoch in entgegengesetzter Richtung zu den darunter befindlichen Flügeln. Wird nun dieser neue Flügelrührer mit einer Turbine oder sonstigem Triebwerk in geeigneter Weise in Verbindung gebracht, so wird in der zu rührenden Flüssigkeit eine starke Bewegung erzeugt, welche noch dadurch erhöht wird, dass die oberen Flügelpaare, in entgegengesetzter Richtung arbeitend, die centrifugale Bewegung verhindern. Die Apparate werden von der Fabrik chemischer Apparate Max Kaehler & Martini, Berlin W., Wilhelmstrasse 50, angefertigt.

Wasserbad. Nach Angabe von H. Bamberger [4]) fertigt die Firma Dr. R. Hase zu Hannover becherförmige Einsätze von Porzellan für Wasserbäder, in denen das Trocknen von Wägegläschen u. s. w. auf dem Wasserbade vorgenommen werden kann, worauf der Einsatz sammt dem Wägegläschen in den Exsiccator gebracht wird.

Sandbad mit Sicherheitsvorrichtung. Der von Holde [5]) angegebene Apparat bietet eine Ergänzung zu dem bekannten Baumann'schen Sicherheitswasserbad. Als Sandbadschale dient eine flache Schale aus Asbest oder Eisen; die zum Heizen dienende Flamme befindet sich in einem Drahtnetzgehäuse. Den Apparat liefern Peters & Rost in Berlin N.

Apparat zum Abdampfen im Vakuum oder unter Druck nach A. Gawalowski [6]).

Destillationsvorlage nach Raabe. Die Vorlage wird mit Vortheil bei Destillation flüchtiger Stoffe verwandt. An einem Messcylinder ist über der Maasseintheilung ein Tubus angesetzt, in den das Ende des Destillationsrohres eingeführt ist. Auf den Messcylinder ist ein Kork mit einer längeren Glasröhre aufgesetzt. Die Röhre ist für gewöhnliche Fälle 40—50 cm lang bei 4 mm Durchmesser, dabei unten etwas abgeschrägt. Bei Aether, Chloroform u. dergl. kann man anstatt dieses Rohres einen Kühler aufsetzen. Die

---

1) Chem.-Ztg. 1899, S. 996 (Abbildg.). 2) Ztschr. f. anal. Chem. 1899, S. 443. 3) Pharm. Ztg. 1899 (Abbildg.).
4) Chem.-Ztg. 1899, 359. 5) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 174.
6) Pharm. Ztg. 1899 (Abbildg.).

Einrichtung bezweckt, von dem Destillat jede Einwirkung der wehenden und verdunstenden Luft abzuhalten und auch kleine Verluste beim Destilliren möglichst zu verhindern[1]).

Apparat zum Destilliren mit Wasserdämpfen nach Raabe[2]).

Dampfüberhitzer. Möhlau[3]) hat einen durch seine einfache Handhabung ausgezeichneten Apparat zum Ueberhitzen von Wasserdampf angegeben. Das spiralförmig gewundene Dampfrohr wird innerhalb eines trommelförmigen Gefässes von vielen blau brennenden Stichflammen erhitzt. Der Dampf verlässt den Apparat mit einer Temperatur von 330 bis 340°. Der Dampfüberhitzer kann beliebig an einem Stativ befestigt werden. Den Apparat liefert Max Kähler & Martini in Berlin.

Rückflusskühler von Metall nach V. Storch. Dieser von der Firma Dr. R. Hase in Hannover in den Handel gebrachte Apparat besteht aus einem vernickelten Messingrohr, welches unten halbkugelig und oben durch einen breit überstehenden Deckel verschlossen ist. Durch diesen Deckel gehen zwei Rohre, von denen das eine bis nahe an den Boden des Kühlers reicht, während das andere unmittelbar unter dem Deckel endet; das Kühlwasser wird durch das erstere Rohr zugeleitet. Beim Gebrauch wird der Storch'sche Kühler einfach auf die obere Oeffnung des Soxhlet'schen Extractionsapparates gelegt; beim gleichzeitigen Betrieb mehrerer solcher Apparate wird das Kühlwasser mittelst Gummischlauch von einem Kühler zum andern geleitet. Der Storch'sche Kühler ist ausgezeichnet durch seine Unzerbrechlichkeit gegenüber gläsernen Kühlapparaten und durch seinen billigen Preis gegenüber den Soxhlet'schen Metallkühlern. Der für Aether, Petroläther und Alkohol gleich gut geeignete Storch'sche Kühler ist seit 3 Jahren mit bestem Erfolg in dem Laboratorium der Landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Kopenhagen im Gebrauche.

Ein neuer *Rückflusskühler* wurde von Hopkins[4]) angegeben. Derselbe ist sehr wirksam, weil die kühlende Fläche sehr gross ist und da die äussere Fläche nie sehr kalt wird, wird der beim Liebig'schen Kühler vorkommende unangenehme Fall vermieden, dass das aus der Luft verdichtete Wasser daran herunterläuft.

Einfache Rückflusskühler für Bechergläser beschrieb Göckel[5]). Bezugsquelle: Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau.

Ein *Rückschlagventil für Wasserstrahlluftpumpen* wurde von Bölsing[6]) beschrieben.

Einen einfachen und billigen *Gasentwicklungsapparat* hat J. Katz[7]) construirt. Derselbe ersetzt vollkommen die theueren Kipp'schen Apparate und ist auf sehr einfache Weise herzustellen.

Einen Ausschüttlungsapparat, den man sich leicht selbst herstellen kann und welcher die Emulsionsbildung vermeiden lassen soll, beschrieb H. Benyschek[8]). Man verbindet das verschliessbare Ausschüttlungsgefäss (z. B. ein starkes weisses Medizinfläschchen) mit einem nach Bedarf verlängerten knieförmig gebogenen Zerstäubungsröhrchen eines Zerstäubungsapparates, wie er zum Zerstäuben und Inhaliren gebräuchlich ist. Ist das Zerstäubungsapparatgläschen genau graduirt, so kann man nach Belieben kleinere oder grössere Mengen eines Ausschüttlungsmittels durch einfachen Druck in höchst feiner Zertheilung in die zu untersuchende Flüssigkeit hineintreiben, ohne dass hier eine Emulsion oder ein langsames Abscheiden der Flüssigkeiten zu befürchten wäre; auch ist der Verlust der Ausschüttlungsflüssigkeit ein höchst geringer, da der Apparat hermetisch geschlossen ist. Das Durch-

---

1) Pharm. Ztg. 1899 (Abbildg.). 2) ebenda (Abbildg.). 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 1007. 4) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 21. Pharm. Centralb. 1899 (Abbildg.). 5) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, No. 21. Pharm. Ztg. 1899 (Abbildg.). 6) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 712. Pharm. Centralh. 1899 (Abbildg.). 7) Pharm. Ztg. 1899, No. 95 (Abbildg.). 8) Pharm. Post 1899, No. 10.

dringen z. B. der Aetherpartikeln ist ein höchst gleichmässiges, indem durch das Eindringen des Aetherstaubes eine Bewegung der Flüssigkeit entsteht, die genügend ist, auch die weiter gelegenen Flüssigkeitspartien durch Aether zu extrahiren.

Neuer Scheidetrichter nach G. W. A. Kahlbaum[1]). Bezugsquelle Warmbrunn, Quilitz & Co. Berlin.

Neue verbesserte Kreiselcentrifuge nach H. Wossidlo. Die Centrifuge dient zur raschen Sedimentirung von Blut, Harn, Sputum u. s. w. und wird vermittelst einer Schnur kreiselartig aufgezogen. Sie ist transportabel und hat geräuschlosen Gang; man kann sie auf jedem beliebigen Tisch in Gang setzen, ohne sie erst befestigen zu müssen. Die sich bewegenden Theile sind durch eine leicht abnehmbare, zweitheilige, feststehende Kapsel geschützt, so dass ein Zerbrechen der Gläser während des Betriebes nicht möglich ist. Die Centrifuge läuft mit einmaligem kräftigen Aufziehen ca. 15 Minuten. Sich abnutzende Theile sind nicht vorhanden, da die Spitzen in Stahllagern gehen. Die Sedimentirungsgläser sind sehr weit, also bequem zu reinigen. Zur Verhütung eines Verschüttens der Flüssigkeit beim Einlegen der Gläser werden diese mit dazugegebenen Gummikappen verschlossen. Fabricirt wird die Centrifuge durch C. G. Heynemann in Leipzig[2]).

Neue Centrifuge mit Wasserantrieb nach Sinz[3]). Das Eigenthümliche dieser Schleuder besteht darin, dass Achse und Lager nicht von dem Wasser berührt werden und dass durch ein Kugellager die Reibung sehr vermindert ist. Es tritt also keine Oxydation ein und das Lager kann jederzeit geschmiert werden. Fabrikanten der Schleuder sind Dr. Bender & Dr. Hobein in München.

Apparat zum Reinigen des Quecksilbers nach Palmaer[4]). Um Quecksilber zu reinigen, verfährt man bekanntlich in der Weise, dass man dasselbe durch verdünnte Salpetersäure, Eisenchlorid oder irgend eine andere Lösung tropfen lässt, welche die im Quecksilber gelösten fremden Metalle aufzulösen vermag. Gewöhnlich wurde das Hg durch Leder oder Bambusrohr gedrückt, um es möglichst fein zertheilt in die Lösung zu bekommen. Beides, Leder sowie Bambusrohr, verstopfen sich indessen schon nach kurzer Zeit. Diesem Uebelstande ist bei dem beschriebenen, einfachen Apparate abgeholfen. Der Apparat besteht aus einem cylindrischen Gefäss, an das ein engeres Rohr angeschmolzen ist, welches unten konisch verläuft. In diesen Konus ist ein Glasstab eingeschliffen, der am untern Ende etwa 40 sehr feine Rinnen enthält. Der Apparat wird beim Gebrauch bis über den Konus in die Lösung eingetaucht und dann das Quecksilber eingegossen, welches bei einem Druck von etwa 7 cm anfängt, in kleinen Tropfen auszufliessen. Der neue Tropfapparat lässt sich sehr leicht reinigen, giebt Tropfen von gleicher Grösse und hat im Vergleich mit älteren Anordnungen auch den Vortheil, dass er dauerhaft ist. Er wird von der Firma Max Kaehler & Martini in Berlin W. in den Handel gebracht.

Asbestfilter. O. Lohse[5]) empfiehlt Asbestfilterröhrchen für analytische Zwecke von folgender Einrichtung. Ein Stück Glasrohr von etwa 1,5 cm Weite ist an dem einen Ende rund zugeschmolzen und mit einer Reihe von seitlichen Löchern versehen; das andere Ende ist kropfartig erweitert, damit beim Erhitzen eine Gummikappe, wie sie bei den Gooch-Tiegeln verwendet wird, übergeschoben werden kann. Zur Füllung dient fein gesponnener Asbest, welcher feucht eingefüllt und mittelst eines Glasstabes sanft eingedrückt wird. Das Röhrchen ist etwa 12 cm lang, die Asbestschicht beträgt etwa 1 cm. Vor dem Gebrauch wird das Röhrchen mit 200 cc heissem Wasser gewaschen, dann bei 150° getrocknet. Derartige Röhrchen liefert in weissem und farbigem Glase die Firma Fr. Hugershoff zu Leipzig.

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1898, 509. Pharm. Ztg. 1899 (Abbildg.).
2) Pharm. Ztg. 1899 (Abbildg.). 3) ebenda (Abbildg.).
4) Ber. d. D. chem. Ges. 1899, 1391 d. Ztschr. f. angew. Chem.
5) Ber. d. D. chem. Ges. 1899, 2142.

Filtrirvorrichtung von Otto N. Witt[1]) besteht aus einem feststehenden cylindrischen Glasgefässe, dessen oberer Rand verbreitert und glatt geschliffen ist, so dass ein halbkugeliger Deckel luftdicht aufgesetzt werden kann. Der Deckel hat oben eine Oeffnung, in welche ein Trichter eingeschliffen ist. Das Gefäss, in welches man ein Becherglas, Krystallisirschale oder dergl., in welchem die filtrirte Flüssigkeit aufgefangen werden soll, setzen kann, hat ein seitliches Rohr, welches mit der Wasserluftpumpe verbunden wird. Diese Filtrirvorrichtung liefert die Firma Max Kähler & Martini zu Berlin.

Filtrirapparat. Um an Orten ohne Wasserleitung doch mit der Wasserstrahl-Luftpumpe filtriren zu können, hat A. Bönicke einen Kochapparat angegeben, den er Dampfdruck-Filtrirapparat nennt. Der Apparat besteht aus einem mit Asbest bekleideten Dampfentwickler mit Füllrohr, Wasserstandsrohr und Sicherheitsventil. Der Dampfablasshahn ist mit einer Dampfstrahlpumpe in Verbindung gesetzt und der Apparat arbeitet genau wie eine Wasserstrahlpumpe. Zu beziehen ist derselbe von der Firma Wendt & Peeschla in Berlin N.

Eine neue Filtersubstanz. G. Wm. Sargent und J. K. Faust beschicken eine Filtrirröhre mit Sand, der durch etwas Glaswolle am Durchfallen gehindert wird. Darüber wird eine dünne Lage Asbest festgesaugt. Dann wird etwas verdünnte Salpetersäure einige Male durchgegeben, und das Filter ist fertig zum Gebrauch. Vor dem gewöhnlichen Asbestfilter hat dieses den Vorzug, dass man keiner so dicken Lage der Filtermasse bedarf, um ein Durchlaufen des Niederschlages zu verhüten[2]).

Apparat zum Auswaschen und Filtriren. Zum Abziehen von Flüssigkeiten über Niederschläge jeder Art hat Krauss folgenden Apparat construirt und findet denselben äusserst praktisch. Ein gewöhnlicher kleinerer Percolator in dem bekannten eisernen Gestell wird am unteren Ende mit einem durchbohrten Kork- oder Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen eine Glasröhre geschoben ist. Man füllt nun den Percolator mit der Mischung, deren einer Theil abgezogen werden soll, in der Weise, dass sich die Röhre etwas über das obere Niveau der Flüssigkeit erhebt. Zieht man nach dem Absitzen die Röhre herab, so fliesst der entsprechende Theil der Flüssigkeit aus. Man kann so dicht bis an den Niederschlag abheben. Die Niederschläge können auch heiss ausgewaschen werden, wenn der Apparat leicht angewärmt und während des Auswaschens etwa auf den Dampfherd gestellt wird. Eisenpräparate werden so leicht ausgewaschen, zu filtrirende Flüssigkeiten erst absetzen gelassen, abgezogen und getrennt filtrirt. Um der Röhre mehr Halt zu geben, kann man einen Apparat mit eingeschmolzener Röhre anfertigen lassen, die siebartig durchlöchert ist. In dieser läuft nun die bewegliche Röhre, zu der, je nachdem man sie herabzieht, die Flüssigkeit durch die Sieböffnungen tritt[3]).

Trockenblöcke. Zum Trocknen von Niederschlägen empfehlen Austen & Broadhurst[4]) aus gleichen Theilen Kieselguhr und Gyps unter Anrühren mit Wasser und nachherigem Trocknen bei 120° hergestellte Blöcke. Als Form kann man sich einer aus Wachspapier hergestellten Pflasterform bedienen.

Papierschälchen zum Trocknen von Krystallen liefert die Firma Dr. R. Hase in Hannover. Die Schälchen bestehen aus reinstem Filtrirpapierstoff, sie sind 3 mm dick und haben 150 mm im Durchmesser; die Vertiefung beträgt 10 mm bei 60 mm Durchmesser. Je zwei Schälchen passen genau aufeinander.

Apparat zur leichteren Fällung mit Schwefelwasserstoff nach R. K. Meade[5]). Um die Fällung der Elemente aus der Kupferarsengruppe zu

1) Chem. Industr. 1899, 510. 2) Journ. Amer. 1899, 287, d. Ztschr. f. angew. Chem. 3) Südd. Apoth.-Ztg. 1899, No. 35).
4) Ztschr. f. anal. Chem 5) Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, 21, 421 d. Chem.-Ztg.



beschleunigen, hat Verf. folgenden Apparat in Gebrauch. Er besteht aus einer gewöhnlichen Glasflasche; diese ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr ragt bis zum Boden des Gefässes. Durch dieses Rohr wird das Gas eingeleitet. Ein anderes zweimal schlingenförmig gebogenes Glasrohr ist durch die zweite Stopfenöffnung geführt. Während des Einleitens des Gases schüttelt man die Flüssigkeit heftig, ein Verlust an dieser kann in Folge der gebogenen Röhre dabei nicht stattfinden. Die Metalle werden aber rasch ausgefällt.

Schwefelwasserstofffüllungen in geschlossenen Gefässen. Um den lästigen Geruch und Verlust an Gas beim Arbeiten mit Schwefelwasserstoff zu vermeiden, empfiehlt C. Gräbe[1]) geschlossene Gefässe, bei denen die Einleitungsröhre durch eine Erweiterung den eingeschliffenen Stopfen bildet. Der Schwefelwasserstoff strömt dann in dem Verhältnisse nach, in dem er absorbirt wird. Beim Beginn hebt man den Stopfen etwas, um die Luft über der Lösung durch Schwefelwasserstoff zu verdrängen; will man warm einleiten, so setzt man die Entwicklungsröhre erst nach Unterbrechung des Erhitzens ein. Namentlich bei langdauernden, grösseren Operationen ist dieses Verfahren von Vortheil.

Schutz vor dem Zerspringen der Uhrgläser. Otto Korn[2]) empfiehlt als einfache Vorrichtung zum Erhitzen der Uhrgläser bei bacteriologischen Arbeiten ein Drahtnetz, wie man es sich selbst herstellen oder auch durch F. Hellige & Co. in Freiburg i. B. beziehen kann. Mittelst eines starken Drahtes, der an dem einen Ende zu einem kleinen Handgriff gebogen ist, wird ein 5—7 cm grosser Kreis hergestellt; über denselben wird ein schwach konkav gebogenes Drahtnetz gelegt und an dem Drahte durch Umbiegen befestigt.

Trichter zur sicheren Festlegung von Filterplatten bei der Filtration unter vermindertem Druck (D. R. G. M. 112560) nach F. Jäger[3]). Bei der Filtration unter vermindertem Druck ist es ein grosser Uebelstand, dass die verwendeten Filterplatten sich vielfach schräg legen und so ein regelrechtes Ansaugen verhindert wird; selbst der abgeschrägte Rand der Platten sichert nicht eine normale Lage derselben, wenn die Trichterwandungen innen nicht äusserst regelmässig verlaufen. Namentlich bei der Verwendung grosser Filterplatten wird sich dieser Uebelstand zeigen. Die Trichter sind desshalb mit einer bezw. mehreren Nuten versehen worden, in welche Filterplatten von entsprechender Grösse sicher und unverrückbar eingelegt werden können. Hierdurch wird auch erreicht, dass unter Benutzung desselben Trichters bei nur einmaligem Aufgiessen die zu filtrirende Flüssigkeit mehrere Filter zu passiren hat. Zwischen die Filterplatten können ferner bequem alle möglichen Filtermassen wie Sand, Asbest, Glaswolle eingebracht werden.

Kali-Apparat. Der von der Firma Christ, Kob & Co. zu Stützerbach (Thüringen) unter Gebrauchsmusterschutz angefertigte neue Kaliapparat[4]) hat folgende Vorzüge vor den bisherigen Apparaten. Die Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit ist sehr gross, der Apparat hat einen geringen Umfang, geringes Gewicht (mit Füllung ungefähr = 35 g) und kann durch Beigabe eines hölzernen Fusses sicher aufgestellt werden. Die zwei durch gläserne Scheidewände getrennten Kammern werden mit Kalilauge gefüllt, das senkrechte Rohr dient zur Aufnahme von Natronkalk, Calciumchlorid oder Aetzkali in Stücken.

Aluminiumtiegel zu analytischen Zwecken. Zu manchen Zwecken, wo die Benutzung von sehr hohen Temperaturen ausgeschlossen ist, können nach Stolba[5]) Aluminiumtiegel sehr gute Dienste leisten, selbstverständlich nur beim Veraschen von solchen Substanzen, die sich leicht verbrennen

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1898, 2981. 2) Centralbl. f. Bakt. 1899, 421. 3) Pharm. Ztg. 1899, 403 (Abbildg.). 4) Chem.-Ztg. 1899, 597 (Abbildg.). Pharm. Centralh. 1899. 5) Chem.-Ztg. 1899, Rep. No. 24.

lassen und nicht auf Aluminium einwirken. Wenn es sich um eine qualitative Analyse handelt, ist der Nachweis von Aluminium in der untersuchten Substanz natürlich ausgeschlossen.

Reinigung von Platin- und Porzellantiegeln. Neben dem bekannten Alkalibisulfat eignet sich nach F. Wirthle[1]) zum Reinigen von Platintiegeln von den Rückständen der Gewürzaschen der Borax bei Weitem besser. Zur Reinigung von Porzellantiegeln von den fest anhaftenden Resten von Chlorsilber, Bleisulfat, Zinndioxyd u. dergl. eignet sich am besten die Elektrolyse. Zu diesem Zwecke giebt man in den betreffenden Tiegel einige Körnchen Zink und etwas Säure und überlässt den Tiegel sich selbst. Das reducirte bezw. gelöste Metall lässt sich dann in kurzer Zeit ohne Schwierigkeit aus dem Tiegel entfernen.

Exsiccator für die Allihn'schen Zuckerbestimmungsröhren nach Sebelien[2]). Dieser Exsiccator besteht aus einem etwa 24 cm hohen und etwa 11—12 cm weiten Cylinder, welcher in halber Höhe vom Boden mit einer Einschnürung versehen ist; die letztere springt so weit nach innen hervor, dass eine durchlöcherte runde Platte von porösem Thon oder Hartgummi darauf ruhen kann. Diese Platte ist mit möglichst vielen runden Löchern von 10—12 mm Durchmesser versehen, in welchen die Allihn'schen Röhren Platz finden, und welche gleichzeitig die Circulation im Innern des Exsiccators vermitteln. Der obere Rand des Cylinders ist plangeschliffen und mit aufgeschliffenem Hempel'schen Exsiccatoraufsatz mit Glashahn versehen. Die innere Wölbung des Aufsatzes ist zur Aufnahme von concentrirter Schwefelsäure bestimmt; der Boden des Cylinders wird mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure beschickt.

Exsiccator. Die bekannten Porzellaneinsätze für Exsiccatoren mit kreisrunden Oeffnungen haben den Nachtheil, dass kleine Standgefässe, Wägegläschen u. dergl. auf ihnen keinen sicheren Stand haben und leicht umfallen. Die Firma Dr. R. Hase zu Hannover bringt deshalb nach Angabe von H. Bamberger[3]) Porzellaneinsätze in den Handel, welche statt der kreisrunden Oeffnungen becherartige Vertiefungen haben, in welchen die Wägegläschen u. s. w. einen sicheren Stand haben. Der Boden der Vertiefungen besitzt eine kleinere kreisrunde Oeffnung.

Luftbad. Das Asbest-Luftbad von A. Junghahn besteht aus einer Schachtel aus Asbestpappe; der Boden hat in der Mitte eine runde Oeffnung von entsprechender Grösse, welche mit einem Eisenblech überdacht ist; der obere Rand ist zur Verstärkung mit Eisenblech eingefasst und trägt eine Reihe Löcher. Das Asbest-Luftbad dient als Ersatz für Drahtnetz, Sandbad, Oelbad, um Schalen oder Rundkolben verschiedener Grösse erhitzen zu können, wird es in vier verschiedenen Grössen hergestellt, welche für Kolben von $^1/_4$ bis 3 Liter Inhalt passen.

Wischer für analytische Zwecke. Geiger[4]) hat zur Uebertragung feuchter Niederschläge aus einem Gefäss in ein anderes einen Wischer in Vorschlag gebracht, welcher aus einem Holzstab besteht, an dessen oberem Ende ein Schaft aus Celluloid oder Horn angebracht ist, in welchem ein Streifen Kautschuk eingeklemmt wird. Die an dem Wischer haften bleibenden Theilchen des Niederschlages werden mittelst Spritzflasche abgespritzt. Bisher benutzte man bekanntlich mit demselben Erfolge einen rund abgeschmolzenen Glasstab, über dessen Ende ein kurzes Stückchen Kautschukschlauch gezogen war.

Wägegläschen. Das von Holde[5]) angegebene Wägegläschen, welches die Firma Max Kähler & Martini zu Berlin in den Handel bringt, eignet sich zum Abwägen und zugleich zur Aufbewahrung von Flüssigkeiten, welche verdunsten oder sich an der Luft verändern z. B. Oele, Fette, Petroleum,

1) Chem.-Ztg. 1899, No. 77.
2) Pharm. Ztg. 1899 (Abbildg.).
3) Chem. Ztg. 1899, 359.
4) Pharm. Ztg. 1899.
5) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 711.

Firnisse. In den Hals des Wägegläschens ist ein nach unten verengerter pipettenartiger Stöpsel eingeschliffen, welcher oben einen kleinen Gummiball zum Aufsaugen der im Wägegläschen befindlichen Flüssigkeit trägt. Die beim Zusammendrücken des Gummiballs austretende Luft kann durch zwei einander gegenüberstehende kleine Löcher im Pipettenhals und im Wägegläschen entweichen. Während der Wägung oder Aufbewahrung sind diese Löcher durch Drehung des Stöpsels verschlossen.

Pyknometer mit eingedrückten Wandungen zur möglichst schnellen Temperirung eingefüllter Flüssigkeiten (D. R. G. M. 112562) nach Glatzel. Die bekannten Pyknometer gestatten meist nur eine langsame, gleichmässige Temperirung des Kernes eingefüllter Flüssigkeiten, während die dreieckige, eingebuchtete Form des neuen Apparates diesem Uebelstande in der wirksamsten Weise abhilft.

Perforator. Der von van Ledden-Hulsebosch angegebene Perforator ist von Gadamer[1]) so abgeändert worden, dass er umkehrbar und zum Erschöpfen wässriger Lösungen sowohl mittels leichteren wie auch schwereren Flüssigkeiten verwendbar ist. Der Apparat wird von der Firma Paul Altmann, Berlin N.W., geliefert.

Eine andere Abänderung des v. Ledden-Hulsebosch'schen *Perforators* wurde von J. A. Mjöen[2]) angegeben. Dieselbe ist für die Extraction wässriger Lösungen mit schwereren Flüssigkeiten bestimmt und zeichnet sich durch grosse Einfachheit aus.

Aetherextractionsapparat für Flüssigkeiten zu quantitativer Bestimmung nach Fr. Baum[3]).

Ein neuer *Extractionsapparat für analytische und Fabrikationszwecke* z. B. zur Extraction von Drogen bei der Prüfung auf Alkaloïdgehalt oder zur Darstellung von Extracten oder Tincturen wurde von Squibb[4]) construirt.

Einen elektrischen Apparat zur Schmelzpunktbestimmung von Fetten und Wachsarten giebt Chercheffsky[5]) an. Zwei durch eine Zwischenlage von Ebonit getrennte Neusilberröhren, von denen die innere aus der äusseren hervorsteht, sind mit einer Batterie und einem Läutewerke durch Klemmschrauben verbunden. In gleicher Höhe mit dem unteren Ende der inneren Röhre wird ein in $^1/_{10}$ ° C. getheiltes Thermometer befestigt. Dieses untere Ende der inneren Röhre wird in das geschmolzene, zu untersuchende Fett getaucht, sodass es nach dem Erkalten mit einer dünnen Schicht desselben überzogen ist. Dieser Apparat wird in ein Becherglas mit Quecksilber eingesetzt, das durch ein Sand- oder Wasserbad langsam (höchstens 2 ° C. in 1 Minute) erwärmt wird. Beim Schmelzen des Fettes wird der Contact durch das Quecksilber geschlossen und das Läutewerk in Bewegung gesetzt. In diesem Augenblick wird die Temperatur abgelesen. Die Resultate sollen auf $^1/_{10}$ ° C. genau sein.

Einen neuen *Apparat zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur* wurde von A. Shukoff[6]) beschrieben.

Ein neuer Apparat zur Aschebestimmung nach Angabe von E. Shuttleworth wird von W. C. Heraeus in Hanau aus Platin hergestellt (D. R. P. 105053.

Natriumpresse nach A. Kossel[7]). Diese Presse ist zur Herstellung von $^1/_{10}$-Normalnatronlauge ohne Wägung des Natriums bestimmt. Sie ist so eingerichtet, dass bei einer Pressung 1,15 g Na in Drahtform erzeugt wird. Es werden dabei die ganzen Umdrehungen gezählt und die Bruch-

---

1) Arch. d. Pharm. 1899, 68. Pharm. Centralh. 1899, 343 (Abbildg.).
2) Apoth.-Ztg. 1898, 592 (Abbildg.). 3) Chem.-Ztg. 1899, No. 23, Pharm. Ztg. 1899, 250 (Abbildg.). 4) Amer. Journ. of Pharm. 1899, 313, Pharm. Ztg. 1899 (Abbildg.). 5) Chem.-Zg. 1899, 597.
6) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, No. 24. Pharm. Ztg. 1899 (Abbildg.).
7) Pharm. Ztg. 1899, 732 (Abbildg.).

theile an der Theilscheibe abgelesen. Der Draht wird direct in ein Glas mit ca. 50 cc Alkohol gepresst und dann mit Wasser zu $^1/_2$ Liter aufgefüllt. Die Herstellung eines ganzen Liters auf eine Pressung empfiehlt sich nicht, weil der Alkohol zu heiss wird. Der Fehler ist im ungünstigsten Falle gleich $\pm$ 1 mgr. Bei den am physiologischen Institut in Marburg abgehaltenen physiologisch-chemischen Cursen hat die Presse sich sehr gut bewährt. Sie wird von Max Rink in Marburg in den Handel gebracht.

Ein einfacher *Bürettenhalter* sowie ein neuer *Bürettenablauf* wurden von A. Gawalowski[1]) beschrieben.

Eine *neue Bürette*, welche auch bei ganz geöffnetem Hahn immer nur bis zu einer bestimmten Marke ausfliessen kann, hat J. L. Sammis construirt. Die Vorrichtung besteht darin, dass die Ausflussöffnung Sförmig nach aufwärts gebogen ist, so dass die Ausflussöffnung mit dem 49. oder 50. cc abschneidet[2]).

Bürette. Um zu vermeiden, dass bei unachtsamen Arbeiten die Flüssigkeit bis unter den Nullstrich sinkt, hat J. L. Sammis[3]) eine Bürette angegeben, bei welcher das Ende so hoch aufwärts und dann wieder abwärts gebogen ist, dass sich die Ausflussöffnung genau in Höhe des untersten Theilstriches befindet. Der Hahn ist so angebracht, dass er mit der linken Hand bedient werden muss.

Eine *Bürette mit selbsthätiger Nulleinstellung* und *Rückflussvorrichtung* hat L. Heydenreich[4]) construirt.

Eine *automatische Pipette mit Flüssigkeitsreservoir* wurde von H. Göckel[5]) beschrieben.

Neue *Stative für die Hempel'schen Absorptionspipetten* bringt die Firma Max Kaehler & Martini in Berlin in den Handel. Das Stativ gestattet, durch einfache Verschiebungen ziemlich weitgehende Ungleichheiten in der Stellung der Kugeln nnd Weite der Biegungen auszugleichen. Es ist so construirt, dass die Dimensionen sowohl in vertikaler als auch horizontaler Richtung leicht geändert und dann fixirt werden können. Die Pipette legt sich dann gleichmässig an die einzelnen Schienen an und wird durch eine Doppelkammer leicht und sicher befestigt[6]).

Ein *aichungsfähiger Polarisationsapparat* wurde von G. Bruhns[7]) beschrieben.

Schüttelflasche zur Chloroform-Untersuchung; von Warmbrunn Quilitz & Co., Berlin. Auf Veranlassung von Baetcke ist eine Schüttelflasche angefertigt, welche mit je einer ringförmigen Marke bei 15 und 35 cc versehen ist, um die im Arzneibuch vorgeschriebenen Mengen Schwefelsäure und Chloroform schnell und sicher abmessen zu können. Der Preis der Schüttelflasche ist 1 Mk.

Filtrirapparat Benkert-Gressler. Dieser Apparat, welcher in erster Linie zur Filtration von Weinen dient, jedoch auch für andere Flüssigkeiten verschiedener Art, z. B. für Essig, Liköre und im pharmaceutischen Laboratorium Verwendung finden kann, besonders wenn es sich um grössere Quantitäten von Flüssigkeiten und darum handelt, dass diese weder mit Eisen, noch mit einem sonstigen Metalle in Berührung kommen sollen, besteht aus einem starken, hölzernen Gefässe, welches mittelst eines durchlöcherten Holzbodens in zwei Abtheilungen getheilt ist. Auf diesem Boden ruht die Filtrirmasse uud wird durch einen zweiten derartigen Boden aufgepresst. Die Pressung erfolgt durch Längsschrauben, welche den Deckel des Gefässes mit dem Boden aussen verbinden, die Dichtung durch Kautschuk. Die Fil-

---

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1899, 239. Pharm. Ztg. 1899, No. 55 (Abbildg.).
2) Chem. Centralbl. 1899, I, 10. 3) Chem. Ztg. 1899, Rep. 41.
4) Ztschr. f. wiss. Mikr. XVI, 2. Pharm. Ztg. 1899, No. 82 (Abbildg.).
5) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 1. Pharm. Ztg. 1899, 100 (Abbildg.).
6) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, No. 40. 7) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 29. Pharm. Ztg. 1899 (Abbildg.).

tration erfolgt unter Druck, zu dessen Erzeugung sich für Weine oder Flüssigkeiten, welche einer Lufteinwirkung nicht ausgesetzt sein dürfen, Kohlensäure empfiehlt; im letzteren Falle kann der Apparat zunächst mit Kohlensäure gefüllt werden. Erscheint Filtration mittelst Kohlensäure nicht erforderlich, so wird eine Luftpumpe angewendet. Der Apparat, dessen Handhabung sehr einfach ist, arbeitet tadellos. Er ist in verschiedenen Grössen von der Firma N. Gressler in Halle a. S. zu beziehen[1]).

Apparat zur Massenfiltration von Sirupen, Tincturen, Salzlösungen, ätherischen, spirituösen und anderen flüchtigen Flüssigkeiten, ferner von Oelen nach Gawalowski. Derselbe gestattet nicht nur Flüssigkeiten aller Art, heiss oder kalt, durch Filtrirpapier, Gewebe von Leinen, Baumwolle, Asbest und Glasgespinnste u. s. w. zu filtriren, sondern schränkt auch den Verlust an flüchtigem Filtrirgut ein[2]).

Asbestfilter. Die Filterfabrik und Asbestwerke von Theo Seitz zu Kreuznach bringt Asbestfilter in den Handel, welche für pharmaceutische Zwecke von E. Melchior[3]) empfohlen werden. Zum Gebrauch werden 1 bis 2 g Asbest mit ca. $^1/_2$ L. der trüben Flüssigkeit mittelst eines Quirles tüchtig durchgequirlt, dann wird diese Mischung auf einmal auf das vorbereitete Filter gegeben nnd die zuerst durchlaufende noch trübe Flüssigkeit rasch wieder aufgegossen, bis das Durchlaufende klar ist. Obige Gebrauchsanweisung gilt für destillirte Wässer, Weine, Spiritus, Spirituspräparate und fette Oele. Bei Elixiren, Fluid-Extracten, Abkochungen, Aufgüssen und Sirupen schlämmt man den Asbest mit Wasser an, lässt dieses, sobald es klar filtrirt, vollständig ablaufen und giebt alsdann die zu filtrirende Flüssigkeit vorsichtig nach. Bei medicinischen Weinen und weinigen Auszügen bildet man sich auf dieselbe Weise die Asbest-Schicht mit Wasser oder Wein, bei weingeistigen Tincturen mit Wasser oder Spiritus. Das gründliche Durchquirlen der Asbestmischung vor dem Einschütten ist Hauptbedingung für eine gute Filtration.

Kugelmühlen für Laboratoriumszwecke empfiehlt Herm. Thiele[4]). Der Antrieb erfolgt durch Electricität, Wasserturbine, Heissluftmotor, wodurch zwei parallel liegende eiserne Rohre in gleichgerichtete Drehung versetzt werden; auf diesen liegen die als Kugelmühlen dienenden Porzellangefässe (verschiedene Grössen), welche durch die Drehung der Eisenrohre ebenfalls in Umdrehung versetzt werden, und in welchen Porzellankugeln rollen. Die Betriebskosten sind sehr gering. Die Anfertigung solcher Kugelmühlen besorgt die Firma John & Eichler zu Dresden.

Kugelmühle (Véloporphyre). Dieser Apparat für das pharmaceutische Laboratorium besteht aus einer ringförmigen Schale, welche die Droge und eine schwere Kugel aufnimmt und dann mittelst einer ebensolchen Schale unter Verschraubung verschlossen wird. Das Füllen und Entleeren des Apparates erfolgt bei senkrechter Stellung der Achse. Nach dem Umlegen des Apparates wird die Kugelmühle durch Drehung der Kurbel in Bewegung gesetzt. In Folge des fortwährenden Umschüttens des Pulvers arbeitet der Apparat sehr gut, ohne dass das Drehen ermüdet. Der Apparat dient nicht nur zum Pulvern von Drogen, sondern auch zum Mischen von Salben mit anderen Salben oder pulverförmigen Stoffen. Die Leistungsfähigkeit des Apparates geht aus folgenden Angaben hervor: 500 g Fett und 300 g Wasser sind in 5 Minuten mit einander vermengt; ebenso rasch mischt der Apparat gleiche Mengen Holzkohlenpulver und Stärke zu einem gleichmässigen Pulver.

Pulverisir-Apparat (Autopileur). Der Apparat, welcher den offenen Mörser ersetzt, besteht aus einem röhrenförmigen Gefäss, welches an beiden Enden kugelartig ausgeweitet und an der Längsseite zum Einfüllen der zu

---

1) Pharm. Ztg. 1899, No. 29 (Abbildg.). 2) Pharm. Post 1899, No. 18. Pharm. Ztg. 1899, Juni 10 (Abbildg.). 3) Südd. Apoth.-Ztg. 1898, 788. 4) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 597.

stossenden Droge und zur Entnahme des Pulvers geöffnet werden kann; der Deckel ist durch Filz gedichtet, so dass kein Verlust durch Verstäuben entstehen kann. Ausser der Droge wird noch eine mehrere Kilogramm schwere Kugel in den Apparat gelegt, der durch ein Triebwerk mit Kurbel um seine kurze Achse drehbar auf einem Tische befestigt ist. Sobald das röhrenförmige Gefäss senkrecht steht, fällt die Kugel nach dem anderen Ende herunter, wobei die Stosswirkung auf die Droge ausgeübt wird[1]).

Eine neue Siebmaschine hat Giraud construirt. Dieselbe besteht im Wesentlichen darin, dass das geschlossene Sieb in einer Eisenblechtrommel mittelst einer Kurbel in rotirende Bewegung gesetzt wird[2]).

Siebmaschine für Universalhandsiebe. Unter der Bezeichnung „Transformator" bringen Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin C. eine praktische Vorrichtung in den Handel. Bei der Anwendung derselben bleibt das vollkommen geschlossene Sieb ruhig stehen, während die Arbeit des Siebens durch Rotation von an einer Kurbel befestigten Bürsten geleistet wird.

Einen *Apparat zur Darstellung von Schaum* für Crêmes etc. hat Gawalowski construirt[3]).

Eine *Maschine zur Darstellung von Pulverkapseln im Kleinbetrieb* bringt die Firma Aug. Zembsch in Wiesbaden in den Handel[4]).

Zum Aufblasen der Pulverkapseln bedient man sich nach Herzog[5]) an Stelle der zahlreichen in letzter Zeit vorgeschlagenen complicirten und theuren Apparate zweckmässig eines einfachen Gummiballons, dessen röhrenförmige Kanüle durch eine lippenförmige, wie sie jeder Drechsler liefern kann, ersetzt ist.

Apparat zum Füllen von Gelatinekapseln nach Ihrig. Dieser von Remington als praktisch empfohlene Apparat besteht im Wesentlichen aus zwei Metallplatten, von denen die untere feststeht, die obere dagegen durch eine Schraube verstellbar und durchlöchert ist. Man stellt letztere nun so ein, dass die Capsulae operculatae grade auf der unteren Platte ihren Stützpunkt finden und ihr oberer Rand in der Ebene der zweiten Platte liegt. Denn vertheilt man das einzufüllende Pulver mit einem Spatel über den Kapseln und presst es mittelst eines mit drei kleinen Kolben versehenen Pressstockes in dieselben hinein. Wenn dies geschehen ist, schraubt man die obere Platte herunter, so dass die gefüllten Kapseln freistehen und bequem geschlossen werden können[6]).

Neue Tropfapparate nach Blokusewski[7]). Augentropfgläschen, bei denen jede Berührung der Arzneilösung mit der Gummikappe ausgeschlossen erscheint. Dieselben gleichen äusserlich völlig den jetzigen Augentropfgläsern, jedoch ist das obere Ende derart geschlossen, dass nur ein feines Luftzuführungsrohr bis zur Mitte des Innenraumes führt. Durch diese einfache und zweckmässige Construction kann die Flüssigkeit bei halber Füllung in keiner Lage in die Gummikappe dringen. Die Apparate sind durch Gebr. Bandekow in Berlin W. zu beziehen.

Filtrirgestell zum Filtriren der Morphium-Lösungen von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin. Beim Filtriren der Morphium-Lösungen hat es sich als ein Uebelstand herausgestellt, dass der Trichter in den für diesen Zweck verwendeten niedrigen, weithalsigen Flaschen keinen sicheren Halt hat. Man bedient sich deshalb bei dieser Arbeit besser eines Filtrirstativs. Da jedoch die gebräuchlichen Filtrirstative zu gross sind, so empfiehlt sich ein kleines Filtrirgestell aus Messingdraht (Filtrirstativ nach Omeis), welches sich für den vorliegenden Zweck sehr gut eignet. Der obere Ring nimmt den Trichter

---

1) Pharm. Centralh. 1899 (Abbildg.). 2) Pharm. Ztg. 1899 (Abbildung). 3) Pharm. Post 1899, No. 18. Pharm. Ztg. 1899 (Abbildg.). 4) Pharm. Ztg. 1899 (Abbildg.). 5) Pharm. Post 1899, No. 37 (Abbildg.). 6) Americ. Journ. of Pharm. 1899, No. 11. Pharm. Ztg. 1899, No. 98 (Abbildg.). 7) Zeitschrift f. Krankenpfl. u. Allg. Med. Centr.-Ztg. 1899, No. 20. Pharm. Ztg. 1899, No. 20 (Abbildg.).

auf, während der untere Ring den Fuss bildet. Der Preis des kleinen Gestells ist Mk. 0,50[1]).

Eine *zweckmässige Neuerung an Kastenschildern* wurde von Bohlmann[2]) construirt. Dieselbe besteht darin, dass ein Metallstreifen im Winkel von 45° am Kasten befestigt ist und auf seiner Oberfläche das Schild trägt. Durch die schräge Stellung des Schildes ist die Schrift auch an den untersten Kastenreihen von oben leicht erkennbar. Ferner werden an den Kästen Knöpfe oder andere Griffe überflüssig, da das Schild zugleich den Griff darstellt, ähnlich wie die bekannten schalenförmigen Griffe. Bezugsquelle: Apotheker Bohlmann Braunschweig.

B. Specieller Theil.

a. Metalloïde und deren anorganische Verbindungen.

Sauerstoff.

Sauerstoffdarstellung in Apotheken. Je nach Bedarf, z. B. für Inhalationszwecke, Sauerstoffwasserbereitung, lässt sich nach einem Vorschlage von Glücksmann[3]) im bekannten Kipp'schen Apparate Sauerstoff entwickeln, wenn man auf würfelförmigen Chlorkalk eine Wasserstoffperoxydlösung einwirken lässt. Anstatt des Chlorkalkes kann, worauf Kremel hinwies, Kaliumpermanganat in den Apparat eingefüllt werden.

Ueber die verschiedenen Methoden der Herstellung von Sauerstoff sprach Artzberger[4]) in der Oesterreichischen pharmaceutischen Gesellschaft.

G. Erlwein und Th. Weyl[5]) empfehlen zur *Unterscheidung von Ozon, salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd* eine alkalische Lösung von Metaphenylendiamin. Zur Ausführung der Reaction benutzt man 25 cc einer Lösung, welche 0,1—0,2 g salzsaures Metaphenylendiamin in 90 cc Wasser und 10 cc einer 5%igen Natronlauge enthält. Dieselbe wird durch salpetrigsaure Salze nicht gefärbt, auch nicht durch Wasserstoffsuperoxyd. Gewöhnlicher Sauerstoff ruft erst bei sehr langer Einwirkung allmählich Spuren einer Färbung hervor, während Ozon sogleich burgunderrothe Färbung bewirkt. Die Lösung muss frisch sein, da sie nach stundenlangem Stehen durch Sauerstoffaufnahme gefärbt wird.

Bei der *Prüfung von Aqua destillata auf Kupfer und Schwefelsäure* empfiehlt es sich, wie Wentzky[6]) ermittelte, das Erhitzen bezw. Eindampfen des Wassers nicht auf einer Gasflamme, sondern über der Spiritusflamme zu bewirken. Es kann leicht vorkommen (wenn es vielleicht auch nicht immer der Fall sein muss), dass die in den

1) Apoth.-Ztg. 1899, 678 (Abbildg.). 2) ebenda 139 (Abbildg.). 3) Pharm. Post 1899, 679. 4) ebenda 678. 5) Ber. d. D. chem. Ges. 1898, 3158. 6) Pharm. Ztg. 1899, No. 74.

Verbrennungsproducten des Leuchtgases vielfach enthaltene Schwefelsäure durch das Wasser absorbirt wird und dann eine entsprechende Reaction veranlasst, obgleich das Wasser von Anfang an rein war. Auch die aus Kupfer gearbeiteten Bunsenbrenner können nach des Verf. Ansicht leicht zu Täuschungen Veranlassung geben. Die mit den Verbrennungsgasen fortgerissenen geringen Spuren von Kupferverbindungen werden von dem Wasser aufgenommen und geben bei der späteren Prüfung desselben natürlich zu falschen Schlüssen Veranlassung.

Darstellung und Prüfung von Wasserstoffsuperoxyd. Nach A. Lamhotte[1]) erhält man auf folgende Weise ein reines und in seiner Zusammensetzung ziemlich gleichmässiges Hydrogenium peroxydatum: Man mischt 400 g Phosphorsäure (Ph. Gall. 50 %) mit 1000 g Wasser und setzt die Mischung in Eis und Kochsalz. Ausserdem giebt man noch einige Stückchen Eis in die Flüssigkeit selbst. Andererseits reibt man 750 g fein gepulvertes Baryumsuperoxyd mit 1000 g Wasser zu einem dünnen Brei an und giebt diesen Brei nach und nach unter stetem Umrühren zu der stark abgekühlten Säuremischung, wobei jede wesentliche Temperaturerhöhung zu vermeiden ist. Man lässt dann absetzen und trennt die Flüssigkeit durch Dekanthiren und Filtriren. Das Filtrat darf höchstens schwach sauer reagiren. Ist die Reaction zu sauer, so muss noch etwas Baryumsuperoxyd oder Barytwasser zugegeben werden. Man erhält so Wasserstoffsuperoxydlösungen von 15—17 Volumprocent, welche einer Rectification nicht bedürfen und nur noch auf den gewünschten Titer einzustellen sind. Hierzu eignet sich nach dem Verf. die Permanganatmethode, die ja allgemein bekannt und auch vom Ergänzungsbuche zum D. A.-B. aufgenommen ist, am besten. Natürlich darf dann das Präparat nicht, wie dies hin und wieder der besseren Haltbarkeit wegen geschieht, mit Glycerin oder Alkohol versetzt sein.

Die *Concentration und Aufbewahrung des Wasserstoffsuperoxyds* behandelte T. Tyrer[2]) in einem Vortrage, dem zu entnehmen ist, dass man durch sorgfältiges Eindampfen das Wasserstoffsuperoxyd bis zu einem Gehalte von 50—100 Vol.-Procent concentriren kann, höhere Concentrationen bewirkt man im Vacuum. Dabei muss jedoch jede Spur von Staub und Schmutz vermieden werden, da die geringste Menge fremder, derartiger Stoffe explosionsartige Gasentwicklung und in Verbindung hiermit entsprechende Verluste bedingt. Auch durch Ausfrieren lässt sich das Wasserstoffsuperoxyd concentriren, da erfahrungsgemäss das gebildete Eis nur sehr wenig H_2O_2 aufnimmt. Wenn es sich um die Aufbewahrung reiner Lösungen zu analytischen Zwecken handelt, so empfiehlt Tyrer hierzu ein Gefäss, welches am Boden einen gut verschliessbaren Ausfluss besitzt. Man schichtet in demselben auf die H_2O_2-Lösung reines Petroleum oder Paraffinöl und

1) Journ. de Pharm. d'Anvers 1899, 256.
2) Pharm. Journ. 1899, No. 1518.

vermeidet auf diese Weise jede unerwünschte äussere Einwirkung. Als Conservirungsmittel für das Hydrogenum peroxydat. medicinale empfiehlt Verf. den Zusatz von 1 % Phosphorsäure vom spec. Gew. 1,500. Dieselbe wirkt mindestens ebenso gut wie alle sonst gebräuchlichen Conservirungsmittel und bietet den Vortheil, dass sie bei etwaiger innerer Anwendung des Präparates nicht störend wirkt.

Eine *sehr scharfe Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd* bildet die Entstehung von dunkelblauem Preussischblau, wenn man den aus einer Ferrosalzlösung durch Ferrocyankalium erhaltenen blassblauen Niederschlag mit H_2O_2-haltigen Lösungen in Berührung bringt. 1 cc einer Lösung von 1. Th. H_2O_2 in 165000 Th. Wasser giebt nach E. S. Barralet [1]) diese Umwandlung noch deutlich, während andere Oxydationsmittel bei dieser Verdünnung längst versagen sollen.

Chlor. Brom. Jod. Fluor.

Die *Bestimmung von Chlor, Brom oder Jod* führt Bougault [2]) nach folgender Methode aus, die sich im Allgemeinen zwar an ein bekanntes Verfahren anlehnt, in ihrem zweiten Theile (Reduction des AgCl mittelst Zink- und Schwefelsäure) jedoch neu sein dürfte. Man fällt die Halogene mit $AgNO_3$ und wägt den Niederschlag. Auf etwa 0,5 – 1 g desselben giesst man dann ca. 50 cc verdünnte Schwefelsäure (10 % H_2SO_4), und fügt etwa dieselbe Menge, wie man an Silberniederschlag in Arbeit genommen hat, chemisch reinen Zinks in Portionen von 0,15 bis 0,2 g nach und nach zu, indem man immer eine Portion sich vollkommen lösen lässt, ehe die nächste eingetragen wird. So wird in kurzer Zeit das Gemisch der Silbersalze vollkommen reducirt sein. Damit auch alles überschüssige Zink in Lösung geht, überlässt man das Ganze unter öfterem Umschütteln sich selbst und filtrirt dann das reducirte Silber ab. Letzteres wird gewaschen, mit dem Filter verascht und gewogen, während das Filtrat und das Waschwasser die Gesammtmenge der gebildeten Chlor-, Brom-, oder Jodwasserstoffsäure enthält.

Trennung und Bestimmung von Spuren von Chlor bei Gegenwart eines sehr grossen Ueberschusses von Bromid von H. Baubigny [3]). Die Trennung der beiden Halogene gelingt auch in dem Fall, wo neben Spuren von Chlor sehr grosse Mengen von Brom vorhanden sind, wenn man das Gemisch der wasserlöslichen Chloride und Bromide in Gegenwart der berechneten Menge $CuSO_4 + 5$ aq. zuerst mit einer unzureichenden, etwa $^3/_4$ der berechneten Menge $KMnO_4$ versetzt, das freiwerdende Br zuerst in der Kälte, dann bei 100° durch einen Luftstrom entfernt, hierauf

1) d. Chem. Centralbl. 1899, I, 149.
2) Journ. de Pharm. et Chim. 1899, 6, X, 18.
3) Compt. rend. 128, 1326.

den Rest der $KMnO_4$-Menge hinzufügt und die Bestimmung in der früher angegebenen Weise[1]) zu Ende führt. Die zur Zersetzung des Bromids erforderlichen Mengen von $KMnO_4$ und $CuSO_4$ ergeben sich, zuzüglich 0,35 g $KMnO_4$ und 7 g $CuSO_4$ + 5 aq. für 50 cc Endvolumen aus der Gleichung: 24 KBr + 8 $KMnO_4$ + 21 $CuSO_4$. 5 aq. = 12 Br_2 + 5 ($CuSO_4$ + $Cu(OH)_2$) + 16 K_2SO_4 + $Cu(Mn_4H_{10}O_8)_2$ + 80 H_2O. Ein angeblich reines KBr des Handels enthielt, nach diesem modificirten Verfahren untersucht, 0,121 % KCl. Verf. fand im Handel kein absolut chlorfreies Bromid: von allen untersuchten Proben enthielt die beste noch 0,096 % Chlorid.

Neues Verfahren zur Fabrikation chemisch reiner Salzsäure. Zur Entfernung der geringen Spuren von Arsen, welche bislang nur auf sehr umständliche Weise gelang, unterwirft Le Roy[2]) das durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte und sorgfältig getrocknete Salzsäuregas einer geringen Compression mit nachfolgender Ausdehnung unter gleichzeitiger starker Abkühlung. Unter diesen Umständen condensirt sich das bei — 20° C. flüssige Arsenchlorür, während das Salzsäuregas unverändert passirt. Der zu diesem Verfahren construirte Apparat besteht aus einem tubulirtem Behälter zur Aufnahme der Handels-Salzsäure von 20 bis 21 Bé, welcher auf einem Wasserbade oder Sandbade steht. Durch den einen Tubus fliesst aus einem höher angebrachten Gefässe conc. Schwefelsäure in feinem Strahle zu der Salzsäure. Das entweichende Gas passirt zunächst 6 Waschflaschen, von denen die erste und die fünfte leer sind, die zweite, dritte und vierte conc. Schwefelsäure enthalten, während die letzte mit Chlorcalcium gefüllt ist, und gelangt dann durch einen ziemlich langen Kautschukschlauch in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre von dünnem Glase, in welcher vermittelst Kautschukstopfens das Ableitungsrohr derart befestigt ist, dass sich das Eintauchen in das Quecksilber und damit der Druck im Apparat verändern lässt. Der ganze Apparat von den drei letzten Waschflachen an befindet sich in einer Kältemischung von — 20 bis — 30°. Nach dem Durchstreichen des Quecksilbergefässes dehnt sich das Gas aus, indem es in eine Reihe von Glasröhren eintritt, welche zur Erzielung einer möglichst grossen Oberfläche mit voluminösen, unangreifbaren Stoffen, wie Glassplittern, Asbest etc. gefüllt sind. Auf diesen schlägt sich das Arsenchlorür in Tropfen nieder und sammelt sich unten an, während das gereinigte Salzsäuregas in Wasser aufgefangen wird.

Gewinnung von Brom und Jod. Reines Brom wird aus brommagnesiumhaltigen Laugen durch Austreiben mittels in berechneter Menge zugesetzten flüssigen Chlors gewonnen. Durch Anwendung des Chlors in flüssiger Form lässt sich jeder Ueberschuss an Chlor vermeiden, so dass man ein chlorfreies Brom aus der Lauge abtreiben bezw. gewinnen kann. In gleicher Weise

---

1) dies. Ber. 1897, S. 303. 2) Mon. Scientif. 1898, 760.

kann das Verfahren auch zur Darstellung von Jod aus den Laugen der Salpetersäuren etc. verwendet werden. D. R. P. 105822. Salzbergwerk Neu-Stassfurt[1]).

Die *Löslichkeit des Broms in Wasser,* die unlängst F. Dietze[2]) controlirte und bei 15° zu etwa 1 : 30 bestimmte, welches Verhältniss auch das D. A.-B. angenommen hat, wurde nach genauen Messungen von Winkler[3]) wie folgt festgestellt:

Temperatur ° C.	100 Gew.-Th. Wasser lösen	Verhältniss
0,00	4,167 Gew.-Th. Brom	1 : 24,00
10,34	3,740 " "	1 : 26,74
19,96	3,578 " "	1 : 27,94
30,17	3,437 " "	1 : 29,10
40,03	3,446 " "	1 : 29,02
49,85	3,522 " "	1 : 28,39

Bedeutend weniger Brom löst sich im eiskalten Wasser bei Gegenwart von Bromhydrat. In diesem Falle ist die Flüssigkeit als eine wässerige Lösung von Bromhydrat aufzufassen. Aber auch gewöhnliches Bromwasser darf in wissenschaftlichen Sinne nicht als eine Lösung von flüssigem Brom in Wasser aufgefasst werden, denn flüssiges Brom als solches ist in Wasser eigentlich ganz unlöslich; nur der Dampf desselben löst sich, und vom flüssigen Brom geht nach Winkler's Untersuchungen immer nur so viel in Lösung, als dem Absorptionskoëfficienten des Bromdampfes und der Tension des flüssigen Broms entspricht. Aehnliche Verhältnisse dürften bei wässerigen Jodlösungen zu berücksichtigen sein.

Untersuchungen über die Abscheidung von Spuren von Brom, die in den Chloriden enthalten sind; von H. Baubigny[4]). Die vom Verf. ausgearbeiteten Methoden[5]) sind für die Trennung des Broms vom Chlor nur dann anwendbar, wenn der Chloridgehalt der Lösung ein gewisses Maass nicht übersteigt. Da im anderen Fall auch Chlor in Freiheit gesetzt wird, müsste, wenn es sich um Spuren von Br bei Gegenwart grösserer Mengen von Chloriden handelt, die Salzlösung zur Vermeidung dieser Fehlerquelle häufig derart verdünnt werden, dass die Ausführung der Bestimmung durch das bedeutende Flüssigkeitsvolumen unbequem wird. — Bei seinen früheren Arbeiten hatte der Verf. beobachtet, dass die Wirkung der Oxydationsmittel auf die Chloride mit sinkender Temperatur an Intensität abnimmt und, hoffend, dann mit concentrirten Lösungen arbeiten zu können, untersuchte er daraufhin die Zersetzung der Bromide bei Gegenwart von viel Kochsalz und

1) Chem.-Ztg. 1899, S. 1062.
2) d. Ber. 1898, S. 243.
3) Chem.-Ztg. 1899, No. 67.
4) Compt. rend. 128, 1160.
5) dies. Ber. 1897, 303.

Kupfersulfat in der Kälte. Es wurden 30 cc einer kalt gesättigten Kupfersulfatlösung, etwa 10 g $CuSO_4 + 5 H_2O$ enthaltend, die bis zu 12 g NaCl zu lösen im Stande sind und etwa $^1/_{10}$ der vorhandenen Chloride an Permanganat verwendet. Die Versuche ergaben, dass die Zersetzung der Bromide sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam vollzieht und selbst in ganz concentrirten Lösungen noch Stunden bis zu ihrer Vollendung bedarf. Andererseits entwickeln sich bereits bei 15 bis 18° aus einer chloridreichen Lösung Spuren von Chlor. Um auch in dem letzteren Fall, d. h. bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Chlorid, eine scharfe Trennung der Br ausführen zu können, muss der Inhalt des Absorptionsgefässes, in dem die Halogene, ausser Brom nur Spuren von Chlor, aufgefangen wurden, von neuem bei 100° nach der früher angegebenen Methode behandelt werden. Uebrigens begünstigt das in der ersten Operation entwickelte Chlor die Zersetzung der Bromide und kürzt so, trotz der nöthig werdenden Wiederholung des Processes, die Zeit für die Ausführung der Analyse bedeutend ab.

Diese letzte Beobachtung hat Baubigny später[1]) in folgender Weise verwerthet: Man giebt zur Salzlösung $KMnO_4$ (10 % der Salzmenge), dann Salzsäure (1 Tropfen einer Säure von 20 Bé genügt in der Regel) hinzu, verschliesst den Kolben schüttelt um, verbindet letzteren mit dem Condensationgefäss und erwärmt ihn auf dem Wasserbade. Sobald die Temperatur 50° erreicht hat, lässt man den Luftstrom in den Apparat eintreten und erhitzt von dem Punkt ab, wo das Wasserbad zu sieden beginnt, noch weitere 15 bis 20 Minuten lang. Der Inhalt des Condensationsgefässes wird dann zur Trennung des Br von den Spuren mitübergegangenen Chlors in der früher beschriebenen Weise einer zweiten Destillation unterworfen. Es lässt sich durch diese Methode weniger als 0,5 mg Br in 10—100 g Salz nachweisen.

Ueber das Jod im Meerwasser berichtete A. Gautier[2]). Aus seiner Untersuchung geht hervor, dass im Meerwasser 2,32 mg Jod im Liter enthalten sind. Allerdings enthält Wasser aus dem offenen Meere, welches von der Oberfläche und aus einer geringen Tiefe entnommen wird, keine jodhaltigen Mineralsalze, sondern das in Spuren gefundene Jod ist an organische Körper gebunden, und zwar ungefähr der 5. Theil (0,52 mg) an mikroskopisch kleine Lebewesen (Zooglöen, Algen, Spongiarien), welche an der Oberfläche des Meeres und bis zu einer gewissen Tiefe hinabschwimmen. Die übrigen 4 Fünftel (1,80 mg) Jod finden sich in löslichen organischen Substanzen im Meere vor, die stickstoffhaltig und reich an Mangan und Phosphor sind. Sie müssen noch studirt werden. Woher das Jod im Meere eigentlich stammt, hofft Verf. durch weiteres Studium zu ergründen.

Das *Vorkommen von Jod in der Luft* studirte neuerdings

1) Compt. rend. 128, 1236. 2) Chem.-Ztg. 1899, 23, 425.

A. Gautier[1]) um die bisher sich widersprechenden Angaben auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen lassen sich in Folgendem zusammenfassen. Freies Jod oder gasförmige Jodverbindungen existiren nicht in der Luft, wenigstens enthalten 4000 l weniger als $^1/_{500}$ mg davon; ebenso wenig finden sich Jodsalze in dem feinen Staube der Luft. Dagegen findet sich Jod in Form fester, wasserunlöslicher Substanzen, die beim Filtriren der Luft aufgefangen werden, in der Pariser Luft zu 0,0013 g in 1000 l, in der Seeluft zu 0,0167 g. Diese Umstände lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass das Jod aus organischen Materien stammt, vielleicht aus dem Plankton des Meeres, den Diatomeen und Algen, die an der Oberfläche des Meeres ihre Sporen, Producte und Trümmer an die Luft abgeben. Hierfür spricht auch der Umstand, dass der 40 m über dem Boden abgelagerte Staub reicher an Jod ist, als 4 m über demselben (0,551 mg gegen 0,066 mg in 100 g Staub). Ueber die anfänglich angeregte Frage, ob die geringe in der Luft nachgewiesene Menge Jod eine Ouelle für die jodhaltigen Substanzen des Organismus bilden, spricht sich Verf. leider nicht weiter aus.

Abwesenheit von Jod in freier Form oder als jodhaltiges Gas in der Atmosphäre der Gegend von Toulouse; von F. Garrigou[2]). Die vom Verf. vor etwa 30 Jahren in Toulouse angestellten Versuche ergaben als Resultat die Abwesenheit freien Jods oder jodhaltiger Gase in der Luft von Toulouse. Ebenso enthielt die Luft der Saline von Salies de-Béarn wohl beträchtliche Mengen von Chlornatrium, aber keine Spur Jod. Diese Thatsachen, stimmen also genau mit den von A. Gautier veröffentlichten Beobachtungen überein.

Nachweis und kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Jod in organischen Substanzen; von Paul Boubet[3]). Das fein gehackte, bezw. pulverisirte Material wird mit einer verdünnten KOH-Lösung angefeuchtet, bei 100° getrocknet, von neuem fein pulverisirt und mit Aetzkali in einer Nickelschaale geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird darauf mit siedendem Wasser erschöpft, die Lösung auf die Hälfte eingedampft, mit verdünnter H_2SO_4 neutralisirt, durch ein paar Tropfen Kalilauge wieder alkalisch gemacht und zur Abscheidung des Kaliumsulfats mit der Hälfte ihres Gewichts 95%igen Alkohols versetzt. Nachdem durch mehrfache Wiederholung dieser Procedur das K_2SO_4 völlig entfernt ist, wird die alkoholische Flüssigkeit zur Trockne gedampft, der Rückstand zur Entfernung der organischen Substanz schwach geglüht und in möglichst wenig siedenden Wassers wieder aufgenommen. In dieser Lösung setzt man das vorhandene Jod durch Einleiten von salpetriger Säure bei Gegenwart von CS_2 in Freiheit und bestimmt es auf kolorimetrischem Wege.

1) Acad. des Sc. Paris d. Chem.-Ztg. 1899.
2) Compt. rend. 1899, 23, 425.
3) Compt. rend 128, 1120—22.

Bestimmung von Jod mittelst Natriumthiosulfat in Gegenwart von Cyaniden. Die Bestimmung von Jod mittelst Natriumthiosulfat wird nach W. C. Anderson und A. Smith[1]) durch die Gegenwart von Cyaniden in gewisser Weise beeinträchtigt. Beträgt die Menge der Blausäure nicht mehr als das Aequivalent von 2% Kaliumcyanid, so sind die Fehler nur gering; übersteigt sie jedoch diesen Betrag, so ist die Methode unbrauchbar. Bei Gegenwart einer 5% Kaliumcyanid entsprechenden Menge freier Blausäure tritt mit kleinen Mengen Jod die Stärkereaction nicht mehr ein. Nach den Versuchen vollzieht sich die Umsetzung wahrscheinlich in folgender Weise: $HCN + J_2 = HJ + CNJ$.

Walker und Gillespie[2]) empfehlen die *Anwendung des Jods bei der Analyse der Alkalien und Säuren.* Da ein Gemenge von Jodaten und Jodiden durch Mineralsäuren quantitativ nach der Gleichung: $RJO_3 + 5RJ + 3H_2SO_4 = 3J_2 + 3R_2SO_4 + 3H_2O$ zersetzt wird, so kann diese Reaction zur quantitativen Bestimmung sowohl von Jodat und Jodid, als auch freier Säuren benutzt werden. Im ersten Falle werden Jodid und Säure, im zweiten Jodat- und Jodidlösung im Ueberschusse zugesetzt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat oder arseniger Säure zurücktitrirt. $^1/_6$ bezw. $^5/_6$ des gefundenen Jods ist die ursprünglich vorhanden gewesene Menge; im letzten Falle ist das gefundene Jod der vorhanden gewesenen Menge Säure direct äquivalent. — Zur Analyse freier Alkalien und Alkalicarbonate ist die Reaction zu benutzen, indem man dieselben durch eingestellte Säure zersetzt und den Ueberschuss der Säure wie oben zurücktitrirt.

Zur Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen werden dieselben nach Chattaway und Orton[3]) ob sie löslich oder unlöslich, organische Rückstände oder Jodate sind, auf dem Wasserbade mit Königswasser in schwachem Ueberschuss behandelt. Dadurch wird das gesammte Jod in Monochlorjod übergeführt. Beim Verdünnen mit viel Wasser scheidet sich nach einiger Zeit das Jod in glänzenden langen Krystallen aus. Oder aber man giesst das Monochlorid in überschüssiges Ammoniak, wobei 95% des Jods in Jodstickstoff übergeführt werden. Derselbe zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser auf 60° unter Zurücklassung von chemisch reinem Jod.

W. Hempel und Scheffler[4]) bestimmten den *Fluorgehalt von Zähnen.* Sie fanden in der Asche von 2 kranken Menschenzähnen 0,19% Fluor, in der von je zwei gesunden 0,33 bezw. 0,52%. In der Asche von Pferdezähnen wurde 0,39 bezw. 0,31% Fluor gefunden.

Ueber verunreinigte Flusssäure berichtete R. Kayser[5]). Er fand in zwei von verschiedenen Firmen bezogenen Präparaten

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 403.
2) Ztschr. anorg. Chem. 1899, 19, 194.
3) Journ. chem. Soc. d. Ztschr. f. angew. Chem. 1899, No. 34.
4) Zeitschr. anorg. Chem. 1899, 20, 1.
5) Zeitschr. f. öff. Chem. 1899, 107.

(chemisch reine, rauchende Fluorwasserstoffsäure zum Preise von 4 Mk. das Kilogramm), das eine Mal 2,4 % Kalium und geringe Mengen Natrium, das andere Mal 1,4 % Kalium und 0,6 % Natrium. Die Guttaperchaflaschen waren alkalifrei. Der Grund der Verunreinigung ist nicht näher bekannt. Jedenfalls ergiebt sich daraus wieder die Nothwendigkeit einer vorherigen Prüfung der Reagentien.

Schwefel. Selen.

Ueber die Modificationen des Schwefels sprach in der Abtheilung für Mineralogie auf der 71. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte Brauns, und führte sie mit dem Projectionsmikroskope vor. Je nach der Temperatur, auf die der geschmolzene Schwefel erhitzt wird, und je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung werden in den Präparaten die verschiedenen Modificationen erhalten: a) Rhombischer Schwefel mit deutlich oktaëdrischen Krystallen, b) monokliner prismatischer Schwefel als durch Zwillingsbildung ausgezeichnete leistenförmige Krystalle, c) concentrisch-schaaliger Schwefel, ein fein radial-faseriges Aggregat, in dem feine Risse die concentrischen Schaalen trennen, d) radialfaseriger monokliner Schwefel, farblos, seidenglänzend, mit dem blossen Auge sichtbarer Structur, wahrscheinlich identisch mit dem soufre nacré von Gernez, e) radialfaseriger, rhombischer Schwefel, dem blossen Auge völlig strukturlos, milchig trübe, erst im polarisirten Lichte die Fasern zeigend, f) trichitischer Schwefel, sehr unbeständige Modification, nur in stark bis zur Bräunung erhitzten Präparaten, g) amorpher Schwefel.

Für die *Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen* hat R. Henriques[1]) ein Verfahren ausgearbeitet, welches im Wesentlichen darin besteht, dass man die Substanz ganz allmählich in erwärmte reine concentrirte Salpetersäure einträgt, nach erfolgter Zersetzung die Säure möglichst verdampft, den Rückstand mit Soda-Salpetergemisch verrührt und die Masse nun in vorsichtiger Weise, unter ganz allmählicher Temperatursteigerung, der Schmelze unterwirft. Schliesslich wird in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und die Schwefelsäure bestimmt. Das Verfahren, bezüglich dessen Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muss, lässt sich nach dem Verfasser von allen bekannten Methoden der Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen am glattesten durchführen und liefert sehr scharfe Resultate. Es ist bei den verschiedenen organischen Substanzen durchführbar; nur dürfte es vielleicht bei der Bestimmung des Schwefels in leichtflüchtigen Stoffen, wie in Erdölen und Ligroinen, im Stich lassen. — Für die *Bestimmung von Schwefel im Erdöl* empfiehlt übrigens A. P. Lidoff[2]) das folgende einfache Ver-

1) Chem.-Ztg. 1899, 869.
2) Journ. russ. phys. chem. Ges.; Chem. Centralbl. 1899, II, 493.

fahren: Man löst 1 g Naphta in reinem Aether, vermengt die Lösung mit 30 g eines Pulvers aus 17 Th. KNO_3 und 13 Th. Na_2CO_3 im Mörser, verdunstet den Aether und bringt den Rückstand in kleinen Portionen in eine fast bis zur Rothgluth erhitzte Platinschaale (250—300 cc). Die gebildete Schwefelsäure wird sodann in üblicher Weise bestimmt.

Darstellung und Prüfung von Jodschwefel. Mit Schwefel verbindet sich das Jod bekanntlich in verschiedenen Verhältnissen. Am beständigsten ist die Verbindung J_2S_2, die zum grössten Theil wohl auch das früher officinelle Sulfur jodatum ausmachte. Weiter ist ein Schwefelhexajodid bekannt, SJ_6, welches beim Verdunsten einer Lösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff erhalten wird. Dem *Sulfur jodatum* ähnlich, wenn auch nicht gleich, dürfte ein Präparat sein, welches L. Prunier[1]) darstellte, indem er Stangenschwefel auf 115—120 ° erhitzte und allmählig die gleiche Menge Jod eintrug (man kann auch andere Mengenverhältnisse wählen) sanft umrührte und nach vollkommener Lösung des Jods erkalten liess. Es bildet sich dann eine schwarzbraune, krystallinische Masse, die in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss, weil sie sonst an Jodgehalt verliert. Durch Thiosulfatlösung kann dem Präparat sämmtliches Jod wieder entzogen werden. Zur Prüfung auf den Gehalt an Jod digerirt man das Präparat mit 4 Th. Eisentheile und 10 Th. Wasser auf dem Wasserbade unter mehrmaliger Decanthirung und Erneuerung des Wassers, wäscht den schliesslich bleibenden Rückstand gut nach und fällt aus der so gewonnenen Eisenjodürlösung das Eisen durch Natriumcarbonat. Aus dem Filtrat fällt man nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Jod als Jodsilber und wägt dieses. *Rothen Jodschwefel* erhielt Prunier aus 1 Th. amorphem Schwefel und 4 Th. Jod (gleiche Moleküle). Man schmilzt Stangenschwefel, erhitzt dann auf 250 °, taucht ein Thermometer hinein und lässt langsam erkalten. Bei etwa 200° wird die Masse teigig. Nun trägt man nach und nach das gepulverte Jod ein, indem man die Temperatur auf 180—200° hält, lässt dann erkalten, pulvert und siebt ab. Das so gewonnene Product erhält immer etwas von dem vorher beschriebenen jodirten Schwefel (Soufre jodé, wie der Verfasser sagt), lässt sich aber durch Behandlung mit 5 %iger Thiosulfatlösung von diesem bezw. von dem für die innerliche Anwendung schädlichen freien Jod leicht befreien. Man erhält dann eine pulverförmige, gelbrothe Masse, bei deren Prüfung das Jod wie oben beschrieben bestimmt wird, während man die Menge des unlöslichen Schwefels ermittelt, indem man das Ganze in Schwefelkohlenstoff löst, mit Natronlauge bis zur Entfärbung schüttelt, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Der unlösliche Schwefel bleibt hierbei auf dem Filter, während die Gesammtmenge des löslichen Schwefels sich im Schwefelkohlenstoff befindet. Um die heftigen Reizwirkungen

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1899, 421.



dieses Präparates zu mildern mischt man es mit Sulfur praecipitatum, so dass etwa 2—4 % des eigentlichen Jodschwefels vorhanden sind.

Die Angabe, dass die übliche *Schwefelsäurebestimmung* bei Gegenwart von Eisen zu niedrige Resultate giebt, ist von F. W. Küster und A. Thiel [1]) durch eingehende Versuchsreihen auf's Neue bestätigt worden. Der Fehler ist dadurch bedingt, dass mit dem Baryumsulfat auch Ferrisulfat in den Niederschlag übergeht. Durchaus richtige Resultate werden erhalten, wenn man zunächst das Eisen als Hydroxyd mittelst Ammoniak fällt, dann ohne Rücksicht auf den Niederschlag die nöthige Menge Baryumchlorid zugiebt und schliesslich das Eisenhydroxyd durch Behandeln des Niederschlages mit Salzsäure wieder auflöst. Auch durch Zusatz von Oxalaten zu der zu fällenden Flüssigkeit wird die erwähnte Fehlerquelle beseitigt.

Eine maassanalytische Methode zur Bestimmung von Schwefelsäure, haben Litterscheid und Feist [2]) als sehr zuverlässig erkannt. Dieselbe beruht auf der Fällbarkeit von Chlorbaryum durch gelöste Sulfate einerseits und Ammoncarbonat andererseits bei Abwesenheit bezw. vorher erfolgter Entfernung anderer, durch Ammoncarbonat bei gleicher Versuchstellung fällbarer Körper, sowie solcher Säuren, welche hierbei Baryum abscheiden (Phosphorsäure, Oxalsäure) oder dasselbe in Lösung halten (Weinsäure, Citronensäure). Die praktische Ausführung gestaltet sich folgendermaassen: Die salzsaure Sulfatlösung, welche den oben skizzirten Bedingungen entsprechen muss, wird bis zum Kochen erhitzt und mit einem Ueberschuss der Chlorbaryumlösung (30,5 g : 1000 cc, wovon 1 cc = 0,01 g SO_3 entspricht) versetzt. Man rührt mehrmals um und lässt eine halbe Stunde auf dem Dampfbade in der Wärme stehen. Zu der heissen Flüssigkeit fügt man hierauf Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction und hinreichend Ammoniumcarbonatlösung, rührt um und lässt zur Ueberführung des eventuell gelösten Bicarbonats in Carbonat 10 Minuten bei 50—60° stehen. Der Niederschlag von $BaSO_4$ und $BaCO_3$, welcher sich leicht abfiltriren lässt, wird auf einem kleinen Filter gesammelt, 3—4 Mal mit heissem Wasser ausgewaschen und mit dem Filter in ein weithalsiges Erlenmeyer'sches Kölbchen gebracht. Die Titration lässt sich bei Anwendung von Dimethylamidoazobenzol als Indicator nach Zusatz von ca. 100 cc destillirten Wassers direct mittelst $^1/_{10}$-N—HCl ausführen. Bei Anwendung von Phenolphthaleïn verfährt man in der üblichen Weise, nämlich, indem man das $BaCO_3$ in einen Ueberschuss von $^1/_{10}$-N—HCl löst, die CO_2 durch Erwärmen vertreibt und mit $^1/_{10}$-N—KOH die überschüssige HCl zurücktitrirt. Die Sulfate des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Rubidiums und Caesiums sind ohne weitere Vorbereitung nach obigem Verfahren bestimm-

---

1) Ztschr. f. anorg. Chem. 1898, 19, 97.
2) Arch. d. Pharm. 1899, 7.



bar, Lithiumsulfat jedoch nur dann, wenn man in solcher Verdünnung arbeitet, dass das in Wasser von 50° im Verhältniss von 1 : 75 lösliche Lithiumcarbonat in Lösung bleiben kann. Ferner sind Kupfer-, Zink-, Cadmium-, Nickel- und Kobaltsulfat direct bestimmbar, da ihre Carbonate bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat und Ammoniak löslich sind.

Zur Titration von Persulfaten wird eine Eisenoxydulammonsulfatlösung verwendet, deren Ueberschuss mit Permanganat zurücktitrirt wird. Nach Blaue und Eckardt [1]) verläuft die Reaction zwischen Persulfat und der Titrirflüssigkeit bei Zimmertemperatur zu langsam, weswegen Erwärmung stattfinden muss.

Die *Werthbestimmung der Persulfate* erfolgt nach G. H. Mondolfo [2]) rasch und genau nach einem Verfahren, welches auf der Zersetzung des Jodkaliums durch das Persulfat und Titrirung des frei gewordenen Jods beruht: $KSO_4 + KJ = K_2SO_4 + J$. Man löst 2—3 g der zu untersuchenden Probe in 100 cc kaltem Wasser, behandelt 10 cc der Lösung in einer Glasstöpselflasche mit überschüssigem Jodkalium (0,25—0,50 g) und erwärmt 10 Minuten lang im Trockenschrank auf 60—80°. Das abgeschiedene Jod wird mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung titrirt, indem man gegen Ende der Operation etwas Stärke hinzufügt. 1 cc der Thiosulfatlösung entspricht 0,0114 g NH_4SO_4 oder 0,0135 g KSO_4.

Giftigkeit des Selens. Wie Modica [3]) berichtet, ist metallisches Selen ohne Wirkung auf Frösche und Kaninchen. Selenige und Selensäure in Form der Natriumsalze gegeben, sind stark giftig und bei 3—4 mg pro Kilo bei Hunden und Kaninchen tödtlich. Dem Tode geht Narkose und Paralysis voraus, welch letztere sich zuerst auf das Gehirn und das Rückenmark erstreckt. Selenigsaures Natrium in kleinen Dosen wiederholt gereicht, verursacht eine besonders durch Abmagerung charakterisirte Vergiftung.

Stickstoff.

Der *Nachweis von Hydroxylamin* NH_3O, selbst wenn dasselbe nur in Spuren zugegen ist, gelingt nach E. Bamberger [4]), wenn man die zu prüfende (meist mineralsaure) Lösung mit überschüssigem Natriumacetat vermischt und mit einer Spur Benzoylchlorid, das man zweckmässig mit einem feinem Glasstab einführt, bis zum Verschwinden des stechenden Geruches, d. h. etwa eine Minute, schüttelt, worauf man wenig verdünnte Salzsäure und einige Tropfen Ferrichloridlösung hinzugiebt. Bei Gegenwart von Hydroxylamin erscheint eine violettrothe Färbung.

Zur Darstellung von rauchender Salpetersäure. Wenn man Salpetersäure vom spec. Gew. 1,21 mit Formaldehyd versetzt, so

---

1) Chem. Ztg. 1899. Rep. 62. 2) Ebenda. 699.
3) Ebenda 1898. Rep. 281.
4) Ber. d. D. chem. Ges. 1899. S. 1803.

zeigt die Flüssigkeit die Bildung von salpetriger Säure an. Lässt man dagegen käufliche Formaldehydlösung auf concentrirte Säure einwirken, so tritt in wenigen Minute in der Kälte Gelbfärbung ein und bald entwickeln sich reichliche Mengen von Stickstoffdioxyd. Diese Reaction lässt sich nach L. Vanino [1]) unter Einhalten gewisser Bedingungen zur Darstellung von rauchender Salpetersäure benutzen. Man verwendet dabei den polymeren Formaldehyd oder Formalith, unter welcher letzteren Bezeichnung man bekanntlich mit Formaldehyd getränkte Kieselguhr versteht. Versetzt man nämlich Salpetersäure mit Paraform, so bilden sich schon in der Kälte Dämpfe von Stickstoffdioxyd. Erwärmt man schwach zur Beschleunigung auf dem Sandbade, so tritt sofort Entwickelung von Untersalpetersäure ein, welche, in Salpetersäure geleitet, ein Präparat liefert, das reichlich Stickstoffdioxyd enthält. Durch diese Reaction lassen sich auch ohne Destillation der Salpetersäure nitrose Dämpfe einverleiben, indem man einfach der Säure nach und nach Paraform oder Formalith zusetzt. Bei Anwendung der mit Formaldehyd getränkten Kieselguhr kann die letztere nach dem Absitzen von der Säure durch einfaches Abgiessen getrennt werden.

Zur Bestimmung der Salpetersäure, wird nach F. Pool [2]) das salpetersäurehaltige Product mit einem Ueberschuss von Chlornatrium in einem Erlenmeyerkolben zur Trockne verdampft, dann unter Durchleiten von CO_2 mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, später mit Wasser verdünnt und durch Kochen alles Chlor ausgetrieben. Die entweichenden chlorhaltigen Gase werden in Jodkaliumlösung aufgefangen und das hierdurch ausgeschiedene Jod titrimetrisch bestimmt. Durch das Arbeiten in CO_2-Atmosphäre verhindert man, dass nach der Gleichung $6HCl + 2HNO_3 = 2NO + 3H_2O + 3Cl_2$ gebildetes NO sich weiter oxydirt zu Verbindungen, welche ihrerseits Jod aus dem Jodkalium frei machen würden. Die Methode soll genaue Zahlen geben und sich für die Analyse von Trinkwasser und Düngemitteln eignen.

Phosphor.

Ein Verfahren zur *elektrolytischen Darstellung von Phosphor aus Phosphorsäure* wurde L. Dill [3]) patentirt (D. R. P. N. 105409).

Die *allotropischen Modificationen des Phosphors* bilden den Gegenstand einer Untersuchung von D. L. Chapman [4]). Dieselbe führte zu den Schlüssen, dass der sog. metallische und der rothe Phosphor identisch sind, dass beide Modificationen unter dem Mikroskop dasselbe Aussehen zeigen und dass die Dämpfe vom gewöhnlichen und vom rothen Phosphor gleiche Dichte haben.

---

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1899. 1392.
2) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. 1899, 171.
3) Ztschr. f. angew. Chemie. 1899. 4) d. Chem. Centralbl. 1899, I, 1179.

Wird rother Phosphor unter Druck bei der Schmelztemperatur von Kaliumjodid geschmolzen, so geht er in gewöhnlichen Phosphor über; wird gewöhnlicher Phosphor geschmolzen, so bildet sich überschmolzener rother Phosphor und überschmolzener gewöhnlicher Phosphor ist eine beide Formen enthaltende überschmolzene Flüssigkeit.

Eine rasch auszuführende Methode zur *Bestimmung kleiner Mengen freien Phosphors in Phosphorpasten u. dgl.* gab Lester Reed[1]) bekannt. Setzt man eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff allmählich zu einer solchen von Phosphor in demselben Lösungsmittel, so tritt meist sofort eine Veränderung der Bromfärbung ein, sobald eine gewisse Grenze erreicht ist. Dieselbe liegt wahrscheinlich bei dem Punkte, wo das Verhältniss zwischen Phosphor und Brom = $P:Br_3$ ist. Bei Gegenwart einer geringen Menge schwach wasserhaltigen Alkohols tritt dieselbe Reaction ein, aber erst bei dem Punkte, wo das Verhältniss $P:Br_5$ erreicht ist. Die Endreaction macht sich durch die 1—2 Minuten anhaltende deutliche Gelbfärbung der Alkoholschicht bemerkbar. Durch die Gegenwart von Weizenmehl oder Zucker wird die Reaction nicht beeinträchtigt. Diese Beobachtung zeigte dem Verfasser den Weg zu folgendem Verfahren: Man stellt sich eine Lösung von 5—10 g Brom in 50 cc Schwefelkohlenstoff dar und stellt dieselbe gegen eine Lösung einer genau bestimmten Phosphormenge in 20 cc Schwefelkohlenstoff ein. Man bringt in einen mit Glasstopfen versehenen graduirten Cylinder, wie sie zur Bestimmung der Härte im Wasser Verwendung finden, ungefähr 1 cc einer aus Mehl, Zucker und Wasser bereiteten Pasta, fügt 5 cc absol. Alkohol hinzu, schüttelt kräftig, bis die Pasta fein vertheilt ist, und lässt dann eine bestimmte Menge der Phosphorlösung zufliessen. Hierauf setzt man aus einer Bürette unter Umschütteln so viel Bromlösung hinzu, bis die Flüssigkeit eine deutlich bleibende Gelbfärbung angenommen hat. Nachdem man so die Bromlösung eingestellt hat, verfährt man in gleicher Weise unter Anwendung einer abgewogenen Menge der zu untersuchenden Phosphorpasta, welche man mit 5 cc absol. Alkohols und weiter mit 20 cc Schwefelkohlenstoff unter Schütteln fein vertheilt hat. Die Berechnung der Resultate ergiebt sich mit Leichtigkeit aus obigen theoretischen Erörterungen.

Arsen.

Für die *Bestimmung des Arsens im Scheele'schen Grün* wird von Th. Shmith[2]) das folgende Verfahren empfohlen: Man versetzt 2 g des Farbstoffes mit ungefähr 100 cc Wasser und 2 g Aetznatron, kocht die Lösung wenige Minuten, füllt sie nach Abkühlung auf Zimmertemperatur auf 250 cc auf, filtrirt nach

1) The Analyst. 1899. S. 33.
2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1889, 769; Chem. Ztg. Rep. 1899. 272.

gutem Durschschütteln durch ein trockenes Filter und dampft 50 cc des Filtrates etwa auf die Hälfte ein. Nach dem Abkühlen auf 80° werden ein gleiches Volumen starker Salzsäure und 2 g Jodkalium hinzugegeben, worauf man nach 10 Minuten langem Stehenlassen mit wenig Wasser verdünnt, um den durch das Jodkalium verursachten Niederschlag zu lösen. Hierauf wird verdünnte Natriumhyposulfitlösung bis zum Verschwinden der tiefrothen Farbe zugegeben, nach dem Neutralisiren mit trockenem Natriumcarbonat ein Ueberschuss an Natriumbicarbonat hinzugefügt und mit $^1/_{10}$-Normaljodlösung in Gegenwart von Stärke titrirt. Der einfacheren Berechnung wegen benutzt man zweckmässig eine Jodlösung, von der 1 cc 0,005 g As_2O_3 entspricht.

Ueber *die Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentasulfid* berichtete R. F. Weinland. Die Untersuchung wurde in Gemeinschaft mit P. Lehmann ausgeführt. Nach den Angaben der Lehrbücher der anorganischen Chemie sollen sich bei der Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentasulfid Natriumsulfarsenat und Natriumarsenat bilden. Es fand sich jedoch, dass hierbei neben Natriumsulfarsenat kein Arsenat, sondern Natriumdisulfoxyarsenat $AsS_2O_2Na_3$ entsteht. Letzteres, das zuerst von Preis durch Kochen von Natriumsulfarsenat mit Natronlauge dargestellt worden war, hatte der Vortragende früher in Gemeinschaft mit O. Rumpf durch Anlagerung von Natriumdisulfid an Natriummetaarsenit erhalten. $AsO_2Na + Na_2S_2 = AsS_2O_2Na_3$. Die Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentasulfid wird also durch folgende Gleichung veranschaulicht: $2\,As_2S_5 + 12\,NaOH = AsS_4Na_3 + 3\,AsS_2O_2Na_3 + 3\,H_2O$. Die Einwirkung anderer Hydroxyde, ausser dem Natriumhydroxyd, auf Arsenpentasulfid wurde bis jetzt nicht untersucht. Die Angaben der Litteratur bezüglich der Bildung von Sulfarsenat und Arsenat bei der Einwirkung von Alkalien auf Arsenpentasulfid rührt von Berzelius her, der seine Beobachtungen vielleicht bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd machte, das möglicherweise anders reagiren kann. Die allenthalben verbreitete Annahme, dass Säuren aus einer Lösung von Arsenpentasulfid in Alkalien sämmtliches Arsen wieder ausfällen, konnte in Bezug auf Natronlauge ebenfalls nicht sicher bestätigt werden [1]).

Antimon.

Ueber *Stibium sulfuratum aurantiacum bezw. Antimonpentasulfid* veröffentlicht A. Klenker [2]) die Ergebnisse sehr umfangreicher analytischer Studien, die sich in folgende Sätze zusammenfassen lassen: Die aus (verhältnissmässig) stark alkalischer Lösung gefällten Niederschläge enthalten kein Pentasulfid, sondern sind ein Gemenge von $Sb_2S_3 + 2\,S$. Durch die Extraction mit

1) Apoth. Ztg. 1899. S. 566.
2) Journ. f. prakt. Chem. 1899, No. 431.

Schwefelkohlenstoff hinterbleibt daher Antimontrisulfid (mit 8,26 % S.). In dem Maasse, als die Alkalinität sich vermindert, nimmt der Gehalt an Trisulfid ab, derjenige des Pentasulfids zu, sodass ein in neutraler Flüssigkeit entstandenes Präparat nach der Extraction mit Schwefelkohlenstoff noch 32,50 % S. enthielt. Eine weitere Zunahme des Pentasulfidgehaltes ergiebt sich bei der Fällung aus saurer Lösung. Die nach der Extraction den höchsten Schwefelgehalt aufweisenden Sulfide (38,14 % S.) wurden aus einer etwa 12 % freie Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit gefällt. Darüber hinaus nimmt der Trisulfidgehalt wieder zu, und aus einer Flüssigkeit mit 27,69 % freier Salzsäure ist überhaupt kein Antimon mehr abgeschieden worden. Letzteres beruht auf der lösenden Wirkung genannter Säure dem Antimonpentasulfid gegenüber. Aus demselben Grunde hängt der Trisulfidgehalt eines aus stark saurer Lösung gefällten Niederschlages davon ab, wie lange derselbe mit der sauren Flüssigkeit in Berührung bleibt. Entgegen der bisherigen Annahme ist der aus Schlippe'schem Salze mittelst verdünnter Säuren erhältliche Niederschlag, das Stib. sulfurat. aurantiacum, nicht Antimonpentasulfid, sondern ein Gemisch von Sb_2S_3 und S mit variablen Mengen von Sb_2S_5. Die aus einer sauren Lösung bei ca. 75° erhaltenen Niederschläge bestehen entweder oder nahezu aus einem Gemenge von $Sb_2S_3 + 2S$. Der Gehalt an Trisulfid ist von der Höhe der Temperatur, dem Procentgehalt an freier Säure und der Berührungsdauer des Niederschlages mit der erhitzten sauren Flüssigkeit abhängig. Als weiteres Resultat ist zu erwähnen, dass Antimonpentasulfid durch Schwefelkohlenstoff und andere (unter 100° siedende) Lösungsmittel — selbst in der Wärme — nicht oder ganz unbedeutend zersetzt wird.

Unsere Kenntniss der *Antimonsäure* ist durch eine Arbeit von J. B. Senderer[1]) nicht unwesentlich erweitert worden. Aus der rothen Lösung von Trichlorantimon $SbCl_3$ in dem zweifachen Volumen Salpetersäure von 40° Bé fällt Wasser ein weisses amorphes Pulver von der Zusammensetzung $Sb_2O_5 . 6H_2O$, welches über Schwefelsäure 3 Mol. H_2O abgiebt unter Bildung einer Orthoantimonsäure $Sb_2O_5 . 3H_2O$ oder H_3SbO_4. Diese verliert bei 200° 1 Mol. H_2O, wobei eine der Pyrophosphorsäure vergleichbare Verbindung $Sb_2O_5 . 2H_2O = H_4Sb_2O_7$ entsteht. Bei 300° entsteht das Metaantimonhydrat $Sb_2O_5 . H_2O$, welches bei 400° das Antimonsäureanhydrid Sb_2O_5 als gelbes Pulver liefert. Letzteres spaltet bei Rothgluth Sauerstoff ab unter Bildung von Antimonperoxyd Sb_2O_4 ein in der Wärme gelbes, in der Kälte weisses Pulver. Das Antimonhydrat $Sb_2O_5 . 6H_2O$ löst sich in lufttrocknem Zustande kaum in Wasser, dagegen löst es sich, wenn frisch gefällt und von jeder Spur Mineralsäure durch Waschen befreit, bis zu 22 g Sb_2O_5 pro Liter. Diese Lösung, die nach einigen Stunden einen Niederschlag ausscheidet, röthet Lackmus und

1) Bull. Soc. Chim. 21. 47.

Helianthin und giebt Salze, nach deren Analyse der Säure die Formel $SbO(OH)_3$ zukommt.

Wismuth.

Ueber colloïdales Wismuth; von L. Vanino [1]). Versetzt man 2 g Wismuthtartrat, welches man mit Hülfe von etwas Weinsäure mittelst Kalilauge in Lösung gebracht hat, mit soviel Wasser, dass die Lösung etwa 600 g Wasser enthält und giebt zu derselben eine Lösung von 1,5 g Zinnchlorür in Kalilauge, so erhält man eine klare braune Flüssigkeit, welche nur ganz geringe Spuren von Wismuth absetzt, sich gegen den elektrischen Strom wie die colloïdale Goldlösung verhält, indem sich Wismuth am elektropositiven Pol abscheidet und leicht ausgesalzen werden kann. Dieses durch Aussalzen gewonnene Wismuth löst sich nur mehr theilweise in Wasser, woraus hervorgeht, dass es bald wieder in die gewöhnliche Form überzugehen scheint. — Die Verwendung des colloïdalen Wismuths für pharmaceutische Zwecke erscheint bei der Giftigkeit der löslichen Wismuthverbindungen mehr als zweifelhaft.

Bestimmung von Wismuth in organischen Salzen. Da in neuerer Zeit sehr viel organische Wismuthverbindungen in die Therapie eingeführt sind, ist eine gute Bestimmungsmethode von Wichtigkeit. Das Veraschen giebt ungenaue Resultate in Folge von Reduction zu Wismuth bei kohlenstoffreichen Verbindungen, Substanzverlust bei Nitraten und Halogenverbindungen oder unvollständiger Verwandlung der letzteren in Oxyd. Duijk [2]) schlägt vor, 1 g Substanz mit 0,3 bis 0,4 g Oxalsäure in einem Kolben schwach zu erwärmen, mit 100 cc Wasser zu verdünnen und einige Minuten zu kochen, durch ein gewogenes Filter zu filtriren, mit kochendem Wasser zu waschen, bei 110° C. zu trocknen und zu wägen. Das ganze Wismuth wird niedergeschlagen, und das gebildete Oxalat besitzt die Formel: $BiC_2O_4(OH)$ und enthält 72,06 % Wismuthoxyd (Bi_2O_3). Zu gleicher Zeit erhält man die organischen Säuren in der Lösung unverändert.

Dietze [3]) welcher eine Reihe organischer Wismuthsalze nachprüfte, bediente sich des Duijk'schen Verfahrens in folgender Weise: 1 g (genau gewogen) des Wismuthsalzes wurde mit 0,4 g Oxalsäure und 50 cc Wasser bis zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit während 5 Minuten im Sieden erhalten, durch ein gewogenes Filter gegossen, der Niederschlag auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet, gewogen und berechnet (Wismuthoxalat: (BiC_2O_4OH soll nach Duijk 72,06 % Bi_2O_3, nach Dietze 74,12 % Bi_2O_3 enthalten). Die Oxalatmethode ergab für die einzelnen Wismuth-Präparate nachstehende, in % ausgedrückte Oxydwerthe: Bismutum benzoïc. (ca. 40 %) 43,49 bis 43,53;

1) Pharm. Centralh. 1899, S. 276. 2) Chem. Zt. 1899. 180.
3) Südd. Apoth. Ztg. 1899. 219.

Bismut. salicylic. (40 %) 39,59 bis 39,81; Bismut. subgallic. (55 %) 58,12 bis 58,24; Bismut. subsalicylicum (D. A.-B. III) 62,82 bis 62,99; Bismut. tannic. (ca. 40 %) 41,99 bis 42,37; Bismut. valerian. (73 bis 75 %) 77,86 bis 78,12; Dermatol 48,17 bis 48,25. Aus diesen Zahlen geht die Brauchbarkeit der Methode hervor, während durch Bestimmen des Glührückstandes (Bi_2O_3) erhebliche Differenzen bei den Vergleichsbestimmungen beobachtet wurden.

Massanalytische Bestimmung des Wismuths. Bisher existirte keine brauchbare Methode zur quantitativen Bestimmung des Wismuths auf massanalytischem Wege. Eine solche mit arseniger Säure giebt jetzt C. Reichard[1]) an. Eine gewogene Menge der Wismuthverbindung wird mittelst Säuren in Lösung gebracht und dieser ein Ueberschuss von Alkali hinzugefügt. Sodann leitet man Chlorgas ein, kocht den Niederschlag, bis er eine tiefdunkelrothe Farbe annimmt. Die Wismuthsäure wird dann mehrmals mit Wasser decanthirt und darauf mit einer genügenden Menge einer Lösung von bekanntem Gehalt As_2O_3 in Natronlauge versetzt und so lange gekocht, bis die rothe Wismuthsäure völlig in weisses Oxydhydrat $Bi_2(OH)_6$ übergegangen ist. Nach beendigter Reduction säuert man mit H_2SO_4 an und filtrirt von dem weissen pulverartigen Rückstande, der sich in der Regel bildet, heiss ab. Im klaren Filtrat wird die überschüssige arsenige Säure mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt.

Bismutum subcarbonicum. Neuerdings wird diese Wismuthverbindung bei innerlichem Gebrauche dem Subnitrate oftmals vorgezogen, weshalb P. Janzen[2]) in ersterem Präparat die Gegenwart von Salpetersäure und Arsen verpönt, welche Verunreinigungen von ihm kürzlich in einem von einer sonst zuverlässigen Firma bezogenen Wismuthsubcarbonate angetroffen wurden; Tellur war nicht zugegen. (Auch als Schminke muss das Präparat arsenfrei sein!) Zum Nachweise der Kohlensäure soll man nicht Salpetersäure, sondern besser Salzsäure anwenden.

Zum Nachweise des Arsens hatte Janzen empfohlen, das Wismuthsubcarbonat direct in Bettendorf's Reagens zu lösen — ohne vorherige Ueberführung in das Oxyd durch Glühen. Hiergegen erhob Dietze[3]) Bedenken, indem nach seinen Beobachtungen beim Lösen eines Salpetersäure-haltigen Wismuthsubcarbonates in der Zinnchlorürlösung infolge eintretender Dunkelfärbung, die zwar beim Erhitzen wieder verschwindet, Arsen vorgetäuscht werden kann. Den Salpetersäurenachweis führt man u. a. zuverlässig dermaassen aus, dass man 1 g Subcarbonat mit 5 g Wasser und Natronlauge bis zur Gelbfärbung des Wismuthsalzes erwärmt, abfiltrirt, das Filtrat mit verd. Schwefelsäure ansäuert, Ferrosulfat zufügt und dann mit conc. Schwefelsäure unterschichtet — braune Zone.

---

1) Ztschr. analyt. Chem. 1899, 38, 100. 2) Apoth. Ztg. 1899. 79.
3) Südd. Apoth. Ztg. 1899. 175.

Bismuthum oxybromatum. Ein gelbliches, feines Pulver, das von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird, wird jetzt bei nervöser Dyspepsie, sowie bei hysterischen Erscheinungen empfohlen, welche von Magenschmerzen und Erbrechen begleitet sind. Dosis von 0,3—0,4 g. [1])

Ueber Bismutum subnitricum; von C. Glücksmann [2]). Bekanntlich giebt Bism. subnitricum, in Salpetersäure gelöst, auf Zusatz von Silbernitratlösung eine mehr oder minder starke Opalescenz, wodurch angeblich eine Spur Chlor- oder Salzsäure nachgewiesen sein soll. Wie Verfasser feststellte, tritt aber eine schwache Opalescenz auch ein, wenn bei der Herstellung des Wismuthsubnitrats die Anwendung chlor- bezw. salzsäurehaltiger Materialien sorgfältig vermieden wird. Der Eintritt der Silberreaction muss also einen anderen Grund haben. Wendet man an Stelle von Silbernitrat eine saure Merkuronitratlösung an, welche ein empfindliches Reagens auf Salzsäure ist, so tritt keine Reaction ein. Verfasser empfiehlt daher zum Nachweise von Chlor- resp. Salzsäure im Bismutum subnitricum, 0,5 g des Salzes in 5 cc verdünnter Salpetersäure in der Kälte zu lösen, nach erfolgter Lösung 10 cc destillirten Wassers hinzuzusetzen und die klare Mischung in drei Theile zu theilen. Ein Theil wird mit 1 bis 2 Tropfen einer freie Salpetersäure enthaltenden Merkuronitratlösung versetzt. Bei Abwesenheit von Salzsäure bleibt die Lösung klar. Die anderen zwei Drittel der Lösung können für die Baryumnitrat- und Schwefelsäureprobe verwendet werden. Durch Zusatz von Schwefelsäure würde ein etwaiger Bleigehalt nachzuweisen sein. Bei dem Lösen des Wismuthsubnitrats in kalter verdünnter Schwefelsäure ist zu beachten, dass die erfolgte Lösung nicht unbegrenzt haltbar ist; es scheidet sich basisches Wismuthsulfat aus.

Kohlenstoff.

Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kohlenoxydes von Schlagdenhauffen und Pagel [3]). Die kürzlich von M. Nicloux [4]) veröffentlichte Methode zur Bestimmung von CO, beruhend auf der Oxydation dieses Gases durch Jodsäureanhydrid bei 150°, hat die Verff. veranlasst, zu untersuchen, ob nicht auch andere sauerstoffhaltige Verbindungen sich in ähnlicher Weise, wie Jodsäure verhalten. Eine erste Versuchsreihe mit Molybdänsäure, Chromsäure, Arsensäure, arseniger Säure, Zinnsäure, Antimonsäure und antimoniger Säure verlief ohne positives Resultat. Keine dieser Säuren wurde weder bei 150°, noch bei höheren, zwischen 200—300° liegenden Temperaturen reducirt. Eine zweite Versuchsreihe mit Metalloxyden und zwar des Silbers,

1) Bericht von E. Merck 1898.
2) Ztschr. d. österr. A.-V. 1898, S. 897.
3) Compt. rend. 128. 309. 4) Dies. Bericht 1898. 253.

Wismuths, Kupfers und Bleis ergab, dass Silberoxyd bereits bei 60°, Kupferoxydul bei 300° vollständig gemäss folgender Gleichungen: $CO + Ag_2O = CO_2 + Ag_2$, $CO + Cu_2O = CO_2 + Cu_2$ reducirt werden. Beide Oxyde können daher zur vollkommenen Absorption des CO benutzt werden. Da weiter die gebildete CO_2 genau der verlorenen Menge O entspricht, so folgt daraus, dass die oben erwähnten Reactionen eine neue Methode zur Bestimmung des Kohlenoxydes vorstellen. Armand Gautier[1]) weist darauf hin, dass er die von Schlagdenhauffen und Pagel Nicloux zugeschriebene Methode der Bestimmung von CO in der Luft oder anderen Gasen durch Jodsäureanhydrid bereits einige Jahre vor Nicloux vorgeschlagen habe. Auch habe er schon früher Versuche bezüglich der Oxydirbarkeit des CO durch verschiedene Reagenzien angestellt, die zum Theil von Schlagdenhauffen und Pagel wiederholt seien. Keines dieser Reagenzien ermögliche eine vollständige Oxydation des CO, wenn letzteres sehr verdünnt ist, vor allem aber, wenn es sich darum handele, eine gleichzeitige Einwirkung der Reagenzien auf andere brennbare, das CO häufig begleitende Gase (Acetylen, Aethylen etc.) zu vermeiden.

Die *Zersetzung des Schwefelkohlenstoffes durch das Sonnenlicht,* eine Thatsache, welche bei der Anwendung desselben zu feineren chemischen Arbeiten wohl berücksichtigt werden muss, bestätigte neuerdings W. Ellborne[2]) ohne allerdings über die Natur der gebildeten Zersetzungsproducte näheren Aufschluss geben zu können. E. Schmidt giebt in seinem Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie an, dass es sich hierbei um die Bildung des fast in allen Lösungsmitteln unlöslichen Einfachschwefelkohlenstoffes CS handle. Die Unlöslichkeit und braunflockige Beschaffenheit des Niederschlages hat auch Ellborne bestätigt, doch konnte derselbe die Gegenwart von Schwefel darin nicht nachweisen. Es muss sich also wohl um ein anderes Zersetzungsproduct gehandelt haben.

Zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff; von A. Goldberg[3]). Nach Erwähnung der bezüglichen Arbeiten von Biehringer und Schmitz-Dumont theilt Verfasser seine einfache Methode mit, welche auf eine Umkehrung der bekannten Zinktitration hinausläuft und auf folgenden Umsetzungen basirt: 1. $CS_2 + 2NH_3 = CS\langle^{SNH_4}_{NH_2}$, 2. $CS\langle^{SNH_4}_{NH_2} = H_2S + CNS.NH_4$, 3. $CS\langle^{SNH_4}_{NH_2} + ZnO = ZnS + H_2O + CNS.NH_4$, 4. $H_2S + ZnO = H_2O + ZnS$, welche sich neben- und nacheinander abspielen. Als Titrirflüssigkeiten dienen eine titrirte ammoniakalische Zinklösung und eine auf diese eingestellte Schwefelnatriumlösung. Zur Ermittelung des Schwefelkohlenstoffs im

1) Compt. rend. 128. 487.
2) Chem. and Drugg. 1899, No. 1018.
3) Ztschr. f. angew. Chem. 1899. Heft 4.

Benzolvorlauf — insbesondere für eine fortlaufende Controle — empfiehlt Verf. ebenfalls eine einfache technische Bestimmungsmethode, die genau beschrieben ist.

Bor.

Prüfung auf Borsäure; von V. Lenker und J. S. Wells [1]) Zur Ausführung der Borsäureesterprobe verfahren die Verff. folgendermaassen: Ein Reagensrohr verschliesst man mit einem Kork, durch dessen Bohrung ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr geht. Die Boraxlösung (1 cc), 2 cc Schwefelsäure und 10 cc Alkohol werden in das Reagensglas gebracht, der Alkohol zum Sieden erhitzt und die herausströmenden Dämpfe entzündet. Die Borsäurereaction zeigt sich dann mit grosser Schärfe. Bei einem Vergleich der Empfindlichkeit der verschiedenen Prüfungsmethoden auf Borsäure fanden Verff. folgendes:

	g B_2O_3 in 1 cc:
Borsäureesterflamme (alte Methode)	0,01,
„ (neue Methode)	0,001,
Glycerin-Methode	0,001,
Kaliumfluorid-Methode	0,01,
Kurkumapapier.	0,0001.

Jodometrische Bestimmung der Borsäure. Cl. Jones [2]) hat gefunden, dass durch die Einwirkung von Mannit auf Borsäure entstehende Säure unter ganz bestimmten Bedingungen aus einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat quantitativ eine Menge Jod abscheidet, die der in der Lösung vorhandenen Menge Metaborsäure BO.OH äquivalent ist, wennn man der Reaction folgende Gleichung zu Grunde legt: $5KJ + KJO_3 + 6BO.OH = 3J_2 + 6BO.OK + 3H_2O$. Das Verfahren ist folgendes: Man löst das Borat in möglichst wenig Salzsäure, schüttelt tüchtig und verdünnt soweit, dass beim Zusatz des Jodat-Jodidgemisches auf je 25—30 cc der Lösung 0,1 g B_2O_3 vorhanden ist. Die freie Salzsäure wird mit Natronlauge fast neutralisirt (saure Reaction muss bleiben), dann fügt man KJ (3—5 cc einer 40 % Lösung) und KJO_3 (5—10 cc einer 5 % Lösung) hinzu, und zwar im Ueberschuss. Das durch die Salzsäure frei gemachte Jod wird durch eine starke Thiosulfatlösung entfärbt und sodann wird der Lösung nach tüchtigem Durchschütteln wieder Jod bis zur schwachen Gelbfärbung hinzugesetzt. Man sättigt hierauf die Flüssigkeit mit Mannit — auf 50 cc 10 bis 15 g — und fügt einen gemessenen Ueberschuss einer Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalte hinzu. Nach etwa 40 bis 60 Minuten titrirt man das überschüssige Thiosulfat mit Jod zurück.

Volumetrische Bestimmung der Borsäure; von Copaux [3]). Bei der Analyse einiger neuer, von ihm dargestellten Bor-

1) Journ. Am. Chem. Soc. 21, 417; durch Ztschr. f. ang. Chem. 1899 S. 625. 2) Ztschr. f. anorg. Chem. 1899. 169.
3) Compt. rend. 127. 756.

verbindungen des Natriums und Baryums hat Verfasser sich mit Erfolg einer u. a. von R. Thomson und Barthe empfohlenen volumetrischen Bestimmungsmethode bedient, deren Grundzüge, kurz zusammengefasst, folgende sind: Das Alkali der Borverbindung wird bei Gegenwart von Helianthin durch eine Säure titrirt, darauf die Flüssigkeit mit ¹/₃ ihres Volumens Glycerin versetzt und in ihr nach Zusatz von Phenolphtaleïn die Borsäure durch Natronlauge von bekanntem Titre bestimmt. Zu dieser Methode bemerkt der Verfasser, dass sie sehr genaue Resultate gebe, wenn man den Titre des Alkalis nicht auf eine starke Säure, sondern auf reine und trockene $B[OH]_3$ einstelle und zwar unter den gleichen Concentrationsverhältnissen, wie sie bei der Analyse selbst in Anwendung gekommen waren. Das Verfahren eigne sich ebenfalls zur Bestimmung des Bor in den Borsäureäthern, wenn man mit alkoholischer Natronlauge titrirt und diese auf in Alkohol gelöste Borsäure einstellt. Methylalkohol ist streng zu vermeiden, weil er den Farbenumschlag des Indicators beeinflusst. Bei der Ausführung der Methode braucht man erstens eine ungefähr 1 %ige wässerige, kohlensäurefreie Natronlauge und zweitens eine Mischung von 2 Vol. Glycerin mit 1 Vol. 95 %igen Alkohols. Die abgewogene Menge Substanz löst man in wenig Wasser (etwa 5 cc), giebt 2 Tropfen Helianthinlösung hinzu und titrirt durch H_2SO_4 oder HCl bis zum Farbenumschlag in Rosa. Aus der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Säure berechnet man die Menge des an Borsäure gebundenen Alkalis. Man versetzt nunmehr die Flüssigkeit mit dem doppelten ihres Volumens an Glycerin-Alkoholmischung, giebt 2 Tropfen Phenolphthaleïnlösung und Natronlauge bis zum Eintreten der Rosafarbe hinzu. Man stellt nunmehr den Titre dieser Natronlauge auf directem Wege durch eine abgewogene Menge $B(OH)_3$ unter Einhaltung der gleichen Concentrationsverhältnisse an Wasser und Glycerinmischung, wie bei der vorausgegangenen Analyse fest und berechnet dann aus der Anzahl der bei der Analyse verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge die im Untersuchungsobject vorhandene Menge Borsäure. Erforderlich ist es, sich davon zu überzeugen, dass die Glycerin-Alkoholmischung bei Gegenwart von Phenolphthaleïn sich durch einen einzigen Tropfen der Natronlauge sofort rosa färbt und darauf zu achten, dass das zugesetzte Glycerinvolumen niemals unter ¹/₃ des Gesammtvolumens der am Schluss der Analyse vorhandenen Flüssigkeitsmenge sinkt.

Zur Bestimmung der Borsäure in ihren Salzen sollen dieselben nach Rosenbladt mit Schwefelsäure behandelt, mit Methylalkohol destillirt, dann das Destillat über Magnesiumoxyd verdampft und der Rückstand geglüht und gewogen werden. Durch Gooch wurde eine ähnliche Methode gegeben, wobei als Säure Essig- oder Salpetersäure dienten und Magnesiumoxyd durch Calciumoxyd ersetzt wurde. Gooch und Cl. Jones[1])

1) Ztschr. anorg. Chemie 1898, 19, 417.

haben bei einer Nachprüfung dieser Methode nun gefunden, dass sie sehr gute Resultate giebt, und dass man zweifellos das Calciumoxyd mit Genauigkeit zur Wägung bringen kann. Nichtsdestoweniger erscheine es wünschenswerth, ein weniger hygroskopisches Absorptionsmittel zu benutzen. Als solches empfehlen sie Natriumwolframat, welches mit einem geringen Ueberschuss Wolframsäure über den theoretischen Gehalt eingeschmolzen ist, um die Gegenwart jeder Spur von Carbonat auszuschliessen. Dieser Körper zeigt constantes Gewicht, löst sich in Wasser und lässt sich aus der Lösung nach dem Verdampfen und Glühen quantitativ wieder gewinnen.

Toxische Wirkungen der Borsäure; von J. Jameson Evans[1]). In einem Falle von Cystitis wandte Verf. dreimal täglich 0,64 bis 1,28 g Borsäure innerlich an. Nach etwa 3 Wochen langem Gebrauch des Mittels trat ein erythematöser Ausschlag am Halse, Gesicht und Kopf des Patienten auf. Darauf folgte ein subcutanes Oedem und eine Dermatitis mit Bildung feiner Schuppen. Die Speicheldrüsen schwollen an und die Kopf- und Gesichtshaare fielen aus, so dass der Mann in 14 Tagen vollkommen kahl wurde. Nach Aussetzen der Borsäure trat völlige Heilung ein; es dauerte aber 6 Wochen, bevor die Haare wieder erschienen. Verf. hat noch öfter beim Gebrauch der Borsäure die Anfänge des oben beschriebenen Krankheitsbildes beobachtet; einmal fielen nicht nur die Haare aus, sondern es trat auch eine Exkoriation der Haut, besonders an den Händen, ferner Onychie und Spaltung der Nägel auf. Auch hier trat nach Aussetzen des Mittels Heilung ein.

b. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

Kalium. Natrium.

Elektrolytische Darstellung von Chlor und Alkali nach Hargreaves-Bird. L. Bailey[2]) beschrieb ein Verfahren zur Darstellung von Chlor und Alkali durch Elektrolyse einer Salzlösung bei einer Stromspannung von 2,2 Volt. Das Natrium wird durch die Construction der Zelle an der Bildung von secundären Producten verhindert. Die Zelle hat eine Länge von 3 m, eine Höhe von 1,5 m und eine Breite von 0,5 m, besteht aus eisernen Platten und steht auf einem dicken Steine als Boden. Sie wird der Länge nach in drei Abtheilungen, eine mittlere von 34 cm und zwei äussere von je 8 cm Breite, durch zwei Diaphragmen getheilt. In der mittleren Abtheilung befinden sich sechs Anoden aus Gaskohle, die einem gut leitenden Stabe aufgekittet sind, die Kathoden bestehen aus Kupferdrahtnetz, welches den Diaphragmen in den äusseren Abtheilungen anliegt. Die Diaphragmen lassen

1) Brit. med. Journ. 1899, Jan.; durch Ther. Monatsh. 1899, S. 232.
2) Chem.-Ztg. 1899, 21.



nicht die Salzlösung, wohl aber die Natrium-Ionen durch, wo sie durch Wasserdampf als Natronlauge abgewaschen werden. Leitet man noch Kohlensäure ein, so erhält man beim Abkühlen Sodakrystalle; bei richtig gewählten Verhältnissen von Wasserdampf und Kohlensäure des Sesquicarbonat. Das an den Anoden erhaltene Chlorgas ist sehr rein mit 90 Vol.-% Chlor. Es wird zur Herstellung von Chlorkalk oder chlorsaurem Natron verwendet. Letzteres erhält man nach Hargreaves, indem man das Chlor in einem Thurme aus Ziegelstein über Sodakrystalle leitet. Es bildet sich eine Lösung von chlorsaurem Natron, die abfliesst, während das zurückbleibende Natriumchlorid von Zeit zu Zeit entfernt wird.

Wirkung des Jods auf Alkalien; von E. Péchard [1]). Mischt man Natronlauge und Jod, letzteres in Form einer Jod-Jodnatriumlösung, so kann man beobachten, dass das Jod in dreierlei Weise reagirt. Ein Theil Jod wirkt nach folgender Gleichung auf das Aetznatron: $J + NaOH = {}^1/_2 JONa + {}^1/_2 NaJ + {}^1/_2 H_2O$. Ein weiterer Theil Jod bildet gemäss der Gleichung: $J + NaOH = {}^1/_6 JO_3Na + {}^5/_6 NaJ + {}^1/_2 H_2O$ Natriumjodat. Der Rest des Jods bleibt ungebunden, denn die alkalische Flüssigkeit bläut Stärkekleister. Das Jod kann demnach in Gegenwart des Natrons in freier Form bestehen, was leicht durch die Annahme erklärt werden kann, dass die Hypojodite das Jodnatrium zersetzen, so dass sich in der wässerigen Lösung eine Umkehrung der Reaction I vollzieht und naturgemäss ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Jod, dem Aetznatron, Hypojodit und Jodnatrium eintritt. Eine Umkehrung der Reaction II ist nicht gut möglich; das Natriumjodat kann in der That als das Zersetzungsproduct des Hypojodits $3JONa = JO_3Na + 2NaJ$ betrachtet werden. Jeder der 3 in verschiedener Weise reagirenden Antheile des Jods lässt sich jederzeit leicht bestimmen, indem man zunächst die Oxydationswirkung der Flüssigkeit auf Ferrosulfat (freies Jod und Hypojodid), sodann den Gesammtjodgehalt und schliesslich das freie Jod bestimmt. Verf. konnte auf diese Weise nachweisen, dass die Menge des freien Jods mit dem Steigen der Aetznatronmenge abnimmt; bei einem Verhältniss von $J + 2NaOH$ sind noch 2 % freies Jod vorhanden, von welchem Punkt ab sich die Menge des freien Jods nur noch unwesentlich ändert. Die Menge des gebildeten Hypojodits ist der des vorhandenen Aetznatrons fast proportional. Die Menge des gebildeten Natriumjodats erreicht ihr Maximum $J_2 = 92$ % bei dem Verhältniss $J + 2NaOH$. Der Einfluss der Temperatur machte sich bei dem Verhältniss $J + 2NaOH$ zwischen 0 und 80° durch die schnelle Abnahme der Hypojoditmenge und einer entsprechenden Zunahme der Jodatmenge bemerkbar, während die Menge des freien Jods sich nicht merklich veränderte. Der Einfluss der Zeit erwies sich als sehr unbedeutend. — Bei der Einwirkung des Jods auf Natriumcarbonat scheint sich das Hypojodit in bedeutend grösserer Menge, wie bei der Einwirkung des

1) Compt. rend. 128, 1453.

Jods auf Aetznatron zu bilden. Die Jodatmenge ist hier naturgemäss eine sehr geringe, während das Gewicht des freien Jods fast constant bleibt.

Neue Methoden zur Bestimmung des Schwefels und der Alkalien iu Schwefelleber werden von L. Barthe[1]) angegeben. Zur Bestimmung des Schwefels sollen 1—2 cc der Lösung des betreffenden Alkalipolysulfids, welches von Erdalkalien frei sein muss, mit 10 cc reiner Natron- oder Kalilauge und 25 cc Natriumhypobromitlösung versetzt werden. Hierauf wird zum Kochen erhitzt und dann soviel Salzsäure zugesetzt, dass das ganze Becherglas, in welchem die Operation vorgenommen wird, mit Bromdampf erfüllt ist. Man setzt dann das Erhitzen unter Hinzufügen kleiner Mengen Salzsäure fort, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist, und bestimmt in der Lösung die Schwefelsäure in üblicher Weise als Baryumsulfat. Um die Alkalien zu bestimmen, werden 2 cc der Schwefelleberlösung mit 20 cc Wasser und 5 cc reiner Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Der Schwefel ballt sich zusammen; er wird abfiltrirt und gut ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden in einer tarirten Porzellanschaale zur Trockne verdampft, der Rückstand wird geglüht. Die Wägung des geglühten Rückstandes ergiebt die Menge der vorhandenen wasserfreien Sulfate. Durch Bestimmung der Schwefelsäure in diesem Glührückstande und aus der Menge der vorhandenen Sulfate lässt sich dann in bekannter Weise der Gehalt an Kalium und Natrium berechnen.

Eine andere von Dietze[2]) vorgeschlagene Methode beruht auf der Reaction $CuSO_4 + K_2S_4 = CuS + K_2SO_4 + S_3$. Es werden hierzu eine Schwefelleberlösung 1=250 und eine wässerige Lösung von 34,64 g $CuSO_4 + 5H_2O = 500$ cc verwendet und ähnlich wie bei der Zuckerbestimmung verfahren. Die Ergebnisse sollen etwas höher als bei dem vorstehenden Verfahren ausfallen.

Zur Titrirung von Jodkalium empfiehlt E. Vincent[3]) eine Methode, welche sich im Princip dem vor Jahren von Berthet angegebenen Verfahren nähert und auf der Einwirkung der Jodate auf Jodide bei Gegenwart von einer Säure beruht. Vincent lässt allerdings direct Jodsäure auf das Jodid einwirken und aus der Menge des ausgeschiedenen Jods das vorhanden gewesene Jodid berechnen. Folgende Formel ist hierbei zu Grunde zu legen: $6\ HJO_3 + 5\ KJ = 5\ KJO_3 + 3\ J_2 + 3\ H_2O$. Man hat dabei zu beobachten, dass möglichst verdünnte Lösungen in Anwendung kommen, dass die Jodlösung in die Thiosulfatlösung geschüttet und dass letztere mit Natriumbicarbonat versetzt wird, um einer Oxydation des Thiosulfats durch die Jodsäure vorzubeugen. Man löst also einerseits 1 g des zu prüfenden Jodides in 1 l Wasser, andererseits 2 g Jodsäure in 1 l Wasser und mischt dann je 100 cc der beiden Lösungen. Man misst nun 5 oder 10 cc einer

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1898. S. 583.
2) Durch Pharm. Centralh. 1899, 213.
3) Journ. de Pharm. et Chim. 6. X. 1899, No. 11.

titrirten 0,2 % Natriumbicarbonat enthaltenden Thiosulfatlösung (2,48 %) ab und giebt die vorher erhaltene, freies Jod enthaltende Mischung vorsichtig tropfenweise hinzu, bis eine dauernde gelbe Färbung entsteht. Die Methode soll recht gute Resultate liefern und erscheint sehr einfach.

Die elektrolytische Production von Kaliumchlorat ist von der „Niagara Falls Hydraulik Power und Manufacturing Company" im grossen Maassstabe mittelst einer Dynamomaschine von 1100 P. S. pro 24 Stunden aufgenommen worden. Als Rohmaterial dient von Stassfurt bezogenes Chlorkalium. Das erhaltene Product ist von grosser Reinheit; im Jahre 1897 wurden noch 2800000 kg Kaliumchlorat in die Vereinigten Staaten eingeführt[1]).

Kalium chloricum. Es kommt im Handel Kaliumchlorat vor, welches in allen Punkten stichhaltig ist, jedoch beim Stehenlassen der 5 %igen wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoff nach einigen Minuten eine immer stärker werdende Opalescenz zeigt — Schwefelausscheidung. Von Dietze[2]) deshalb angestellte Versuche lassen vermuthen, dass jene Erscheinung durch Hypochlorit (als Verunreinigung) verursacht wird. Bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff dürfte also weder eine Färbung, noch innerhalb 5 Minuten eine weissliche Trübung wahrnehmbar sein.

Natrium sulfuricum siccum. Von Dietze[3]) wird einer völligen Entwässerung des genannten Salzes im Trockenschranke bis es mindestens 55,8 bis 56 % Wasser verloren hat, das Wort geredet. Ein solches Salz nehme auch bei nicht sehr sorgfältiger Aufbewahrung nicht mehr Feuchtigkeit aus der Luft an, als das sogen. „entwässerte" Natriumsulfat des D. A.-B. III von welchem verschiedene Handelswaare nur 0,1 bis 1,6 % Wasser bei gelindem Glühen abgab — demnach ursprünglich vollständig wasserfrei gewesen sein musste. Der Entwässerungsgrad des D. A.-B. ist eben nicht immer genau zu treffen. Andererseits wird durch eine vollkommene Entwässerung das Verhältniss: 1 Natr. sulfur. sicc. = 2 krystallisirtes Salz gestört, was bei der Prüfung und in der Receptur als unbequem sich erweist.

Zur Gehaltsbestimmung von Natriumbicarbonat. Ein von K. J. Sundstrom ausgearbeitetes bezügliches Prüfungsverfahren beschrieb G. Lunge[4]). Dasselbe beruht auf folgenden Thatsachen. Setzt man zu einer Natriumbicarbonathaltigen Lösung eine Lösung von Aetznatron, so tritt die Reaction nach der Gleichung: $NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$ ein. Sobald sämmtliches Bicarbonat in Monocarbonat umgesetzt ist, wird ein einziger zugesetzter Tropfen Aetznatronlösung bewirken, dass das Gemisch mit Silbernitratlösung eine braune Fällung giebt. Diesen Punkt kann man durch eine Tüpfelreaction ermitteln. Auf diese Weise hat man

1) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 71. 2) Südd. Apoth.-Ztg. 1899, S. 154.
3) Südd. Apoth.-Ztg. 1899, 154.
4) Ztschr. f. angew. Chem. 1897, S. 169.



die Bicarbonat-Kohlensäure festgestellt und bestimmt nun noch in einer anderen Probe das Gesammtalkali durch Titriren mit Normalsäure und Methylorange. Auf diese Weise erhält man alle erforderlichen Versuchsdaten. Man benutzt, um eine schärfere Endreaction zu erhalten, eine Aetznatronlösung, aus welcher alles Carbonat durch Baryumsalz entfernt ist, und welche noch einen Ueberschuss von Aetzbaryt enthält: Man bereitet aus käuflichem, reinen Aetznatron eine Lösung von 20° Bé., fällt das Carbonat mit Chlorbaryum aus, decanthirt, sättigt die klare Lösung annähernd mit Barythydrat und verdünnt auf $^1/_1$-Normalstärke. Die Bestimmung des Gehaltes erfolgt durch Titriren mit Normalsalzsäure in der Kälte (Phenolphthaleïn als Indicator). Von dem zu prüfenden Bicarbonat werden zwei Proben von je 4,2 g abgewogen. In der einen wird das Gesammtnatron bestimmt, die andere Probe wird trocken in eine Porzellanschaale von 250 cc gebracht, dann ohne Umrühren 100 cc Wasser von nicht unter 15° und nicht über 20° C. und hierauf sofort die annähernd genügende Menge der wie oben bereiteten Normalalkalilauge hinzugesetzt und bis zur Auflösung umgerührt. Sodann setzt man allmählich mehr Normalalkalilauge zu, anfangs 0,5 cc, später nur noch 0,2 cc, endlich bloss tropfenweise. Nach jedem dieser Zusätze bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen 20- bis 25%iger Silbernitratlösung auf einer weissen Porzellanplatte gegeneinander zusammen und wartet ein wenig. Das Ende der Titration wird erreicht, wenn augenblicklich ein brauner Fleck erscheint. Den Procentgehalt an $NaHCO_3$ erfährt man durch Multiplication der verbrauchten cc Normalalkalilauge mit 2; denjenigen an Na_2CO_3 durch Abziehen der verbrauchten Menge Alkalilauge von der für die erste Probe verbrauchten Normalsäure und Multiplication der Differenz mit 53/42. Bei einiger Uebung lassen sich zwei solcher Bestimmungen in einer Viertelstunde ausführen. Auch in calcinirter Soda lässt sich das Bicarbonat auf diese Weise bestimmen, wenn dieselbe ganz frei von Calciumverbindungen ($CaCO_3$ oder $CaSO_4$) ist. Es wurden nun zur Prüfung der Brauchbarkeit der Methode Versuche dahin angestellt, dass in käuflichem Bicarbonat das Alkali und die Gesammtkohlensäure einestheils nach Lunge und Marchlewski bestimmt, anderntheils das Bicarbonat nach der Methode von Sundstrom untersucht wurde. Die Ergebnisse beider Untersuchungen stimmten fast völlig überein. Lunge empfiehlt jedoch, das Bicarbonat nicht in einer Porzellanschaale mit Wasser etc. zu behandeln, sondern in einem Becherglase zu arbeiten, um den Vorgang der Lösung besser beobachten zu können. Ausserdem macht er darauf aufmerksam, dass am Schlusse der Zusatz der Normallauge sehr langsam und unter tüchtigem Umrühren erfolgen muss, da sonst die Tüpfelreaction zu früh eintritt. Glaubt man, dass man zu Ende sei, so muss noch 1 bis 2 Minuten recht gut umgerührt werden. Erscheint dann beim Tüpfeln der braune Fleck nicht augenblicklich wieder, so ist man genöthigt, wiederum 1 bis 2 Tropfen Normallauge zuzusetzen und wie oben zu ver-

fahren. Im Uebrigen beurtheilt Lunge das Sundstromsche Verfahren als sehr einfach, genau und als für practische Zwecke durchaus genügend, was jedoch volle Aufmerksamkeit und einige Uebung zur Erreichung guter Ergebnisse voraussetzt. Die grosse Schnelligkeit in der Ausführung — Sundstrom untersuchte damit stündlich zweimal das Product der laufenden Fabrikation — empfiehlt das Verfahren besonders zur Betriebscontrole.

Die Zersetzungstemperatur des Natrium bicarbonicum stellte B. Cowie[1]) zu 52—54° C. fest, also bedeutend niedriger, als die meisten Lehrbücher angeben (70°). Allerdings hat Verf. seine Versuche nicht mit absolut reinem und absolut trockenem Natriumbicarbonat angestellt, sondern mit lufttrockener Handelswaare, die den Anforderungen des D. A.-B. entsprechen würde. Immer fand er, dass beim Erhitzen unter den nothwendigen Vorsichtsmaassregeln die Entwicklung von CO_2 bei 52—54° begann. Er glaubt auch, dass dem Bicarbonat bei dieser Temperatur die Gesammtmenge der CO_2 ausgetrieben werden könnte, wenn die Erhitzung nur genügend lange fortgesetzt wird.

Diese für die Darstellung von granulirten Brausesalzen u. dergl. sehr wichtigen Angaben hat S. Dyer[2]) nachgeprüft und ist dabei zu sehr beruhigenden Erklärungen gekommen. Zwar fand er Cowie's Angaben bestätigt, doch zeigte sich bei der quantitativen Bestimmung der entweichenden CO_2, dass die Menge derselben unterhalb 100° nur sehr gering ist und für practische Verhältnisse kaum in Frage kommt. Das Natriumbicarbonat verlor nämlich durch das Entweichen von CO_2 an Gesammtgewicht bis zu 70° 0,5%, bei 80° 1%, bei 90° 2%, bei 100° 4%. Also erst das Erhitzen auf 100° bedingt eine Zersetzung des Salzes, die Berücksichtigung verdient. Dieselbe beträgt dann bei 105° bereits 7% und bei 110° 12%. Es ist demnach die Temperatur von 100°, die aber in einem Trockenschranke kaum erreicht werden dürfte, als höchste zulässige Grenze zu betrachten.

Zersetzungstemperatur von Ammonium carbonicum, Lithium carbonic. und Kalium bicarbonicum. Im Anschluss an seine Versuche über die Zersetzungstemperatur des Natriumbicarbonats hat Cowie[3]) auch die Temperaturen festgestellt, bei denen sich die Carbonate der übrigen Alkalien zersetzen. Er bediente sich, um practisch werthvolle Zahlen zu erlangen, wiederum nicht absolut chemisch reiner Präparate, sondern reiner Handelswaare, wie sie dem D. A.-B. etwa entspricht, und fand als mittlere Zersetzungstemperatur für Ammon. carbonicum 44,7°, Lithium carbonic. 40°, Kalium bicarbonic. 59,6°.

Der Perchlorat- und Chloratgehalt des Chilesalpeters wird, wie Loges[4]) berichtet, durch die Art der Bereitung des Natronsalpeters aus der Salpetererde bedingt, und zwar durch verkürzte

1) Pharm. Journ. 1899, S. 254. 2) Pharm. Journ. 1899, No. 1518.
3) Chem. and Drugg. 1899, 642.
4) Sächs. Landwirthsch. Zeitschr. 1898.

Krystallisationsdauer der Lauge. In 24 Mustern wurden 0,1 bis 2,5 % Perchlorat und in 20 derselben Proben auch noch 0,1 bis 1,0 % Chlorat, welches für den Pflanzenwuchs ebenfalls schädlich ist, gefunden. Dem Vernehmen nach soll auf das alte, bewährte Fabrikationsverfahren zurückgegriffen werden, womit die Perchloratfrage verschwinden würde.

Die alkalische Reaction des Natrium phosphoricum, welche in letzter Zeit von verschiedenen Seiten beanstandet worden ist, muss als eine Eigenthümlichkeit des Salzes $Na_2HPO_4 . 12H_2O$ betrachtet werden. Selbst aus sauren Lösungen erhielt Brunner[1]), welcher diese Verhältnisse neuerdings studirte, stets Krystalle, welche mit Lakmus und Phenolphthaleïn alkalisch reagirten, während die Mutterlauge stark saure Reaction zeigte.

Entwässerung der Krystalle von Natriumphosphat. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher diese Krystalle verwittern, wurde durch Whitlock und Barfield[2]) der Grad der Entwässerung durch schliessliches Glühen controlirt. Wird das Salz sofort in das Dampfbad gebracht, so schmelzen die Krystalle, so dass die Entwässerung 12 Stunden und mehr erfordern kann. Desshalb wurde das Salz erst langsam oberhalb des Dampfbades 5—10 Minuten erhitzt, danach in dem Bade (bei 96° C.) 15 Minuten und hierauf bei Temperaturen zwischen 150—200° je eine Stunde lang. Das Salz enthält 60,343 % Krystallwasser. Das Constitutionswasser des Dinatriumphosphates wurde durch weiteres Erhitzen bestimmt. Aus den Procentzahlen ersieht man, dass das Krystallwasser unter 200° und nach dem Verwittern bei 180° innerhalb einer Stunde entfernt werden kann, und dass das Constitutionswasser bei 230° anfängt fortzugehen. Es kann bei 300° in einer Stunde, oder rascher bei Rothgluthhitze entfernt werden.

Natrium persulfuricum. $Na_2S_2O_8$, neuerdings in den Arzneischatz eingeführt, soll nach Friedländer[3]) in ½ %iger Lösung keine der häufig vorkommenden Bacterienarten wachsen lassen, in 5 %iger Lösung deren Reinculturen sogar abtödten. Friedländer hat es desshalb zu Gurgelungen an Stelle von Kali chloricum angewendet, sowie hauptsächlich als Verbandwasser, wie man Lysol, Kreolin, Karbol, Sublimat, essigsaure Thonerde und andere Antiseptika zu gebrauchen pflegt, und zwar in 3 und 5 %iger Lösung, einige Male auch in 10 %iger. Das Natriumpersulfat bildet, vollkommen rein, grössere Krystalle; das technische Präparat, welches gewöhnlich einige Procent Natriumsulfat enthält, ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches geruchloses Pulver, das sich bei Gegenwart von Wasser sehr leicht nach der Formel $Na_2S_2O_8 + H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + O$ zersetzt. Auf den bei dieser Zersetzung entstehenden beiden Körpern, der freien Schwefelsäure

1) Ztschr. f. anal. Chem. 37, 12.
2) Amer. Chem. Journ. 1899, 22, 214. Durch Chem. Ztg. 1899.
3) Therap. Monatshefte 1899, 2.



und dem Ozon, beruht die practische Verwerthbarkeit des Salzes, zugleich aber auch der Nachtheil, dass es Metallinstrumente schwarz färbt.

Wasserglas als Antikesselsteinmittel. Durch Zufall wurde man in der Fabrik der Gebrüder van Baerle in Basel auf die vorzügliche Verwendbarkeit des Wasserglases gegen Kesselsteinbildung aufmerksam. Seitdem bringt diese Firma ein Antikesselsteinmittel in den Handel, das im Wesentlichen aus Natriumsilikat und -carbonat besteht (14,18 % SiO_2, 23,46 % CO_2, 35,59 % Na_2O, 22,54 % H_2O). H. Haefelin[1]) hat dieses Präparat in einem Tenbrinkkessel mit bestem Erfolge angewendet. Es bildeten sich nicht nur keine neuen Krusten mehr, sondern die alten lösten sich allmählich auch ab. Mit den Hauptkesselsteinbildnern, dem Calcium- (Magnesium-) carbonat und -sulfat des Wassers, tritt nämlich die Kieselsäure des Mittels in Verbindung, und die entstandenen Silikate geben einen unlöslichen, schlüpfrigen und amorphen Schlamm, der sich nie fest ansetzt und auch ein festes Ansetzen von etwa noch vorhandenem Calciumsulfat verhindert. Man setzt dem Kesselspeisewasser soviel von dem Mittel zu, bis ersteres schwach alkalisch reagirt und controlirt zeitweilig am Probirhahne die Alkalinität des Wassers mittelst Lackmuspapier. Die Menge von 1 kg des Mittels auf 1 qm Heizfläche für eine dreimonatliche Betriebsdauer nach Angabe der Fabrik, ist, wie Haefelin gefunden hat, zu hoch gegriffen. Vortheilhaft ist es übrigens, wenn man etwa alle 14 Tage eine gewisse Wassermenge aus dem Kessel (bei 2 Atm. Druck) abfliessen lässt, wodurch viel abgelagerter Schlamm entfernt wird.

Ammonium.

Azometrische Bestimmung der Ammoniumsalze. Wenn es sich um eine grössere Anzahl von Ammoniakbestimmungen handelt, bei welchen eine grosse Genauigkeit nicht verlangt wird, so ist die zeitraubende Destillationsmethode besser durch die Knop'sche azometrische Methode zu ersetzen. Dieselbe giebt, wie von W. A.[2]) experimentell festgestellt wurde, für technische Zwecke hinreichend genaue Werthe. Hierbei bedient man sich am besten einer Yvon'schen Bürette und einer Bromlauge, die durch Lösen von 100 g Aetznatron in 250 cc Wasser und allmähliches Zufliessenlassen von 25 cc Brom unter Kühlung bereitet wird. Als Absperrflüssigkeit benutzt man Quecksilber oder gesättigte Kochsalzlösung. Beziehentlich des Analysenganges sei auf die Originalquelle verwiesen. Der Destillationsmethode gegenüber wurden für Salmiak 1 %, für Ammoniumsulfat 2,1 bis 2,6 % zu wenig gefunden.

Ammonium fluoratum. NH_4Fl. Farblose, in Wasser lösliche Krystalle. Nach Baudoin und Robin ist das Ammoniumfluorid als ein nicht reizendes Mittel zur Bekämpfung anormaler Gäh-

1) Pharm. Ztg, 1899, 100. 2) Pharm. Ztg. 1899, 647.

rungsvorgänge des Magendarmcanals gut verwendbar. Das Mittel wird gut vertragen und die Butter-, Milch- und Essigsäuregährung wird unterdrückt. Die trefflichen antiseptischen Eigenschaften des Ammoniumfluorids lassen sich auch zur Reinigung der Soxhlet'schen Milchfläschchen mit Vortheil verwerthen. Dieselbe wird in der Weise vorgenommen, dass man die vorher mittelst warmer Sodalösung vom Milchfett befreiten Flaschen erst mit 1 ‰iger Ammoniumfluoridlösung und dann mit reinem Wasser nachspült[1]).

Als Antisepticum wird nach E. Merck[2]) auch das *Ammonium silicico fluoratum* $2NH_4Fl . SiFl_4$ verwendet. Dasselbe bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches in 2 Th. heissem und 6 Th. kaltem Wasser löslich ist.

Darstellung von Ammoniumperchlorat. D. R.-P. No. 103 393 für Ugo Aloisi in Rom. Nach Schlösing wird Ammoniumperchlorat durch Umsetzung von Natriumperchlorat mit Ammoniumchlorid gewonnen. Dieses Verfahren hat aber den Nachtheil, dass mit dem Ammoniumperchlorat zugleich Kochsalz niederfällt. Nach vorliegender Erfindung wird zur Umsetzung mit Natriumperchlorat das Ammoniumnitrat verwendet, wodurch die Verunreinigung des ausfallenden Ammoniumperchlorats durch fremde Salze vermieden wird.

Lithium.

Die Prüfung von Lithium carbonicum auf andere Alkalien geschieht nach L. F. Kebler[3]) zweckmässig wie folgt: Man löst 0,5 g des Carbonats in 2 cc Salzsäure, dampft zur Trockene ein und nimmt den Rückstand mit 3 cc absolutem Alkohol auf, worin er klar löslich sein muss (soweit stimmt sein Vorschlag mit dem Text des D. A.-B. überein). Dann fügt man 3 cc Aether zu und mischt. Auch jetzt soll die Mischung noch klar bleiben. Ferner schlägt er an Stelle des D. A.-B.-Textes folgende Fassung vor: Lithiumcarbonat brauche zur vollkommenen Lösung nicht weniger als 75 und nicht mehr als 80 Th. Wasser von 15° C.

Calcium. Strontium. Baryum.

Quantitative Bestimmung der alkalischen Erden nebeneinander ohne vorherige Trennung; von J. Knobloch[4]). Die Erkenntniss, dass die von R. Fresenius ausgearbeitete Methode zur quantitativen Trennung von Calcium, Baryum und Strontium zwar genau, aber nicht einfach genug in der Ausführung ist, führte den Verf. zur Ausarbeitung eines Bestimmungsverfahrens, durch welches unbeschadet der Genauigkeit die Trennung der Erdalkalien umgangen wird. Liegt ein Gemisch von nur zwei Erdalkalimetallen vor, so

1) Bericht von E. Merck 1899, Jan. 2) ebenda.
3) Americ. Journ. of Pharm. 1898, 600. 4) Ztschr f. analyt. Chem.

gelangen dieselben gemeinschaftlich sowohl als Carbonate, wie als Oxyde in der Boraxschmelze zur Wägung; aus dem Gewichtsverhältnisse beider Metallverbindungen lässt sich dann, weil die Aequivalentgewichte der fraglichen Elemente relativ weit auseinander gehen, mittelst besonderer Gleichungen die Menge jedes einzelnen Erdalkalimetalls berechnen. Kommen Baryum, Strontium und Calcium nebeneinander gleichzeitig vor, so werden die Basen in die neutralen Chloride übergeführt, deren Lösung halbirt, in der einen Hälfte die Erdalkalimetalle als Carbonate gemeinschaftlich bestimmt, die hierauf in das Oxydgemisch verwandelt werden. Die andere Hälfte der Chloridlösung dient zur alleinigen Bestimmung des Baryum als Chromat. Die Art der Berechnung und Ausführung der einzelnen Bestimmungsverfahren sind im Originale nachzuschlagen. Einen wesentlichen Vortheil bietet die Knobloch'sche Bestimmungsweise insofern, als das oft zu wiederholende Ausfällen und das zeitraubende Auswaschen, um die Metallverbindungen nach der Fresenius'schen Methode rein zu bekommen, wegfallen bezw. bedeutend reducirt sind.

Bei der Kalkbestimmung durch Glühen des Oxalates erhielt F. Stolba[1]) häufig nicht unbedeutende Mengen (bis 5 mg) Kalksulfat, deren Schwefelsäure aus dem Leuchtgase stammte. Es empfiehlt sich also an Orten, wo das Gas sehr schwefelreich ist, noch eine Schwefelsäurebestimmung zu machen oder ein Spiritusgebläse zu benutzen.

Die Ursache des Erhärtens des gebrannten Gypses ist von K. Zulkowski[2]) näher studirt worden. Derselbe kommt zu dem Ergebniss, dass das Wasser bei der Erhärtung eine Doppelrolle spielt, indem es zunächst die ursprüngliche Kalkverbindung zu lösen sucht, dann aber mit derselben eine chemische Verbindung eingeht unter Bildung eines schwer löslichen Körpers, der sich krystallinisch ausscheidet und zu einer compacten Masse erhärtet. Bei dem Erstarren des gewöhnlich gebrannten Gypses bildet sich aus der ursprünglichen Kalkverbindung durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser das schwerer lösliche Kalksalz der Hexahydroxylschwefelsäure, während der bei mässiger Glühhitze gebrannte Gyps infolge grösserer Dichte nur 1 Mol. H_2O aufnimmt, unter Bildung der gleichfalls schwer löslichen Kalkverbindung der Tetrahydroxylschwefelsäure.

Calcium carbonicum praecipitatum. In einem Präparate, bei dessen Bereitung Kalkmilch mit Kohlendioxyd gesättigt wurde, fand J. Walther[3]) Ameisensäure. Das verwendete Kohlendioxyd war durch Glühen von Kalkstein gewonnen worden, und das hierbei gleichzeitig entstandene Kohlenoxyd hatte mit dem Kalkhydrat ameisensauren Kalk gebildet: $Ca(OH)_2 + 2CO + Ca(HCO_2)_2$. Quantitativ bestimmte Verf. die Ameisensäure, indem er das Calcium-

---

1) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 233. 2) Chem. Industr. 1899, S. 349.
3) D. Chem.-Ztg. 1899, Rep. 284.

carbonat in Phosphorsäure löste, Wasserdämpfe durch die Lösung trieb und das saure Destillat titrirte.

Zur Unterscheidung von Calcium carbonicum praec. von gereinigter Kreide schlägt Carles[1]) folgendes sehr einfaches Verfahren vor. Man verrührt 10 g mit etwa 100 g Wasser, lässt 5 Minuten ruhig stehen und giesst dann ohne aufzurühren die Hälfte der Flüssigkeit vorsichtig ab. Dieses Schlämmverfahren wiederholt man 5 bis 6 Mal, wobei schliesslich etwa 10 cc Brei übrig bleiben, von dem man einen kleinen Theil mikroskopisch untersucht. Lag gefälltes Calciumcarbonat vor, so zeigen sich etwa gleichgrosse, amorphe Körnchen. Handelte es sich jedoch um natürliches Calciumkarbonat, so ergiebt das mikroskopische Bild ein Gemenge von durchscheinenden Krystallen und amorphen, undurchsichtigen Trümmern. Auch beim Auflösen von 10 g des mit 50 cc Wasser angerührten Carbonats in Salzsäure tritt der Unterschied deutlich hervor. Kreide löst sich gegen das Ende hin langsam und giebt meist eine etwas trübe, gelbliche Lösung, während gefälltes Calciumcarbonat eine klare, farblose Lösung giebt. Fügt man derselben Ammoniak hinzu, so bemerkt man in den Kreidelösungen meist eine Ausscheidung von Eisen, den die künstlich dargestellten Präparate natürlich nicht erkennen lassen sollen.

Darstellung von Aetzbaryt. D. R.-P. No 104171 für Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud & Marnas in Lyon. Zur Herstellung von Baryt wird ein Gemisch von Baryumcarbonat und Kohlenstaub in Schmelztiegeln, welche im Innern mit Papier, Carton oder einer ähnlichen pflanzlichen Fasermasse ausgekleidet sind, geglüht. Die Papierausfütterung hält den Baryt von der Masse des Tiegels ab und das erhaltene Product wird infolge dessen rein und ohne Verlust aus demselben entfernt. Ein weiterer Vortheil des Verfahrens beruht darauf, dass man ein und denselben Schmelztiegel öfters zur Zerlegung des Baryumsalzes benutzen kann.

Aluminium.

Die Geschichte und Technologie des Aluminiums wurde in anregender Weise durch H. Braun[2]) in grossen Zügen geschildert.

Ueber die Eigenschaften des Aluminiums; von A. Ditte[3]). Vor einigen Jahren hatte der Verf. nachgewiesen, dass die scheinbare Beständigkeit des Aluminiums gegen Wasser, verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure darauf zurückzuführen sei, dass das Metall gleich beim Beginn der Einwirkung von einer Schicht Wasserstoff, Stickoxyd oder Aluminiumoxyd bedeckt und so einem weiteren Auflösungsprocess entzogen wird. Der gleiche Vorgang, die Einhüllung des Metalles mit einer festhaftenden Wasserstoffschicht, vollzieht sich, wenn man Aluminium in Lösungen von

1) Rép. de Pharm. 1899, No. 2. 2) Pharm. Ztg. 1899, No. 63.
3) Compt. rend. 127. 919—24.



Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure etc. eintaucht. Verhindert man jedoch, etwa durch Arbeiten im Vacuum, die Bildung dieser Schutzschicht, so wird das Al mehr oder weniger schnell völlig von den Säuren gelöst. Gegenüber Salzlösungen verhält sich das Metall nicht weniger auffällig. Ueber die Zersetzung der Sulfate und Nitrate durch das Metall ist bereits vom Verf. berichtet worden; die Lösungen der Metallchloride werden bekanntlich durch Al gefällt mit Ausnahme derjenigen der Alkali- und Erdalkalichloride, deren Verhalten dem Al gegenüber der Verf. jetzt eingehend studirt hat. Es hat sich nun herausgestellt, dass beim Eintauchen des Metalles in eine Kochsalzlösung z. B. folgende Reaction vor sich geht: $2Al + 6NaCl + 3H_2O = Al_2Cl_6 + 3Na_2O + 6H$, die sofort die umgekehrte Zersetzung: $Al_2Cl_6 + 3Na_2O = Al_2O_3 + 6NaCl$ hervorruft, worauf die Einwirkung augenblicklich zum Stehen kommt, dank der Wasserstoffschicht einerseits und der Al_2O_3-Schicht andererseits, die das Metall der weiteren Berührung mit der Kochsalzlösung entziehen. Setzt man jedoch zur Kochsalzlösung eine verdünnte Säure, z. B. Essigsäure hinzu, die im Stande ist, das Na_2O im Maasse seiner Entstehung sofort zu binden und dadurch die Zersetzung des Al_2Cl_6 zu verhindern, so löst sich das Al unter Entwickelung von Wasserstoff auf, der unter diesen Verhältnissen nicht auf der Metalloberfläche haften bleiben kann. Die Wasserstoffentwickelung ist anfangs immer eine langsame und je nach der Natur der verwandten Säure eine verschiedene, was mit der mehr oder weniger energischen Adhäsion des H am Metall zusammenhängt. Die Gasentwickelung wächst mit fortschreitender Zerstörung der Metalloberfläche und wird durch Verminderung des Druckes unter allen Umständen bedeutend verstärkt. Die freien Säuren können durch saure Salze, wie Kaliumbitartrat, Kaliumbioxalat, die ebenfalls fähig sind, das entstehende Na_2O zu neutralisiren, mit gleichem Erfolg ersetzt werden. Seinerseits kann das Kochsalz durch KCl, durch ein Alkalibromid oder -jodid oder durch die entsprechenden Erdalkalisalze substituirt werden. Das Al wird jedesmal, wenn die genügende Menge einer freien Säure oder eines sauren Salzes vorhanden ist, unter H-Entwickelung sich lösen. Lösungen von Alkalikarbonaten, z. B. Natriumkarbonat, wirken bereits in der Kälte sehr energisch unter Entwickelung von H auf das Al ein. Die im Sinne folgender Gleichung: $2Al + 2Na_2CO_3 + 4H_2O = Al_2O_3, Na_2O + 2CO_2, Na_2O, H_2O + 6H$ entstehende CO_2 wird sofort von der überschüssigen Soda zur Bildung von Natriumbikarbonat verbraucht. Da letzteres Al nicht angreift, wird die Reaction in dem Augenblick aufhören, wo nur noch Bikarbonat in der Flüssigkeit vorhanden ist. Die Angaben Wöhlers über das Verhalten des Al gegenüber concentrirter und verdünnter Ammoniakflüssigkeit berichtigt Verf. dahin, dass das reine Metall sowohl durch concentrirtes, wie auch durch verdünntes Ammoniak sofort unter Wasserstoffentwickelung angegriffen wird, während das entstehende Al_2O_3 sich in der Flüssigkeit löst. Nach einiger Zeit verlangsamt

sich jedoch die Gasentwickelung, das Metall bedeckt sich mit einer gelblichen, sehr fest haftenden, dünnen Schicht, die die weitere Einwirkung auf das Metall schliesslich völlig verhindert. Aus dem Vorstehenden geht also hervor, dass das Aluminium durchaus nicht ein unveränderliches Metall ist, dass es vielmehr gemäss der thermo-chemischen Natur seiner Verbindungen mit Leichtigkeit von den meisten chemischen Agentien angegriffen wird. Auffällig ist der Gegensatz zwischen seinen wahren und scheinbaren Eigenschaften. Kochgeschirre aus Aluminium werden also, wenn sie eine saure, salzhaltige Flüssigkeit enthalten, ziemlich schnell abgenutzt. In ganz besonderem Maasse gilt dies von Sodalösung, die bereits in einer Concentration von 1 % in der Kälte schon sehr energisch auf das Metall einwirkt. Soda wäre also als Putzmittel für Aluminiumgefässe unbedingt zu vermeiden.

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen über die Eigenschaften des Al hat Ditte[1]) Aluminium-Kupfer-Legirungen, vor allem solche mit 3 und 5—6 % Cu, die zur Herstellung einiger militärischer Ausrüstungsgegenstände dienen, ferner einige der letzteren, die auf der Madagaskar-Expedition gebraucht waren, untersucht. Er erklärt, auf die Resultate der vorher erwähnten Untersuchung Bezug nehmend, die schnelle Abnutzung dieser aus Al gefertigten Gegenstände, was die in Bezug auf die industrielle Verwendbarkeit dieses Metalles herrschenden Illusionen zerstören dürfte.

Im Anschluss an die Untersuchungen Ditte's über das *Verhalten des Aluminiums* konnte Moissan[2]) mittheilen, dass die Reinheit des käuflichen Aluminiums in den letzten Jahren stetig grösser geworden ist und dass er in seinem Haushalte seit 3 Jahren mit guten Resultaten Aluminiumgefässe zum Kochen verwenden lasse. Auch auf Madagaskar haben sich während des Feldzuges Ausrüstungsgegenstände, besonders Feldkessel, aus dem Metall sehr gut bewährt.

Ueber die Verwendbarkeit des Thones als antiseptisches und aseptisches Verbandmittel von Megele[3]). Megele hat auf Veranlassung von Stumpf im hygienischen Institut zu München Versuche über die Verwendbarkeit des Thones als Verbandmittel angestellt und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gekommen. Der Hauptwerth des Bolus bei der Wundbehandlung beruht auf der austrocknenden Wirkung desselben. Als Grund der bedeutenden Austrocknungskraft des Thones ergiebt sich einerseits das grosse Wasseraufnahmevermögen der Thonerden, das selbst wieder in dem durch die Feinheit der Korngrösse bedingten grossen Porenvolum seine Ursache hat. Die Wasseraufsaugung, sowie die Vertheilung des Wassers in der Substanz selbst ist eine mässig rasche, was sich aus der Ueberwindung der gewaltigen Widerstände in den engen Poren erklärt. Andererseits resultirt

1) Compt. rend. 128. 793—99. 2) ebenda 128. 895.
3) Münch. med. Wchschr. 1899, S. 373.

aber gerade aus dieser Feinheit der Form eine enorme Kraft der Capillarattraction, welche wohl hauptsächlich für die energische Wasserentziehung verantwortlich gemacht werden muss, die wir namentlich in den äussersten Schichten der mit Bolus in Berührung gebrachten thierischen Gewebstheile Platz greifen sehen können. Dieser ungemein schnelle Wasserverlust der äussersten, unmittelbar vom Bolus bedeckten Schichten ist es, auf den die Unterdrückung der Fäulnisserscheinungen bei den mit Bolus bedeckten Gewebsschichten zurückzuführen ist. Bacterienwachsthum kann ohne ein gewisses Maass von Wassergehalt im Substrat nicht stattfinden; noch weniger kann es zu Gährungs- und Fäulnissvorgängen kommen. Es büssen daher die minimalsten aus einer Wundfläche hervortretenden Sekretmengen in Folge der aufsaugenden und austrocknenden Wirkung des Bolus ihre Eigenschaft, Bacterien zu ernähren, ein. Dass solche austrocknenden Wirkungen etwa die Wundfläche selbst, die Granulationen direct schädigen könnten, ist nicht anzunehmen, da das lebende Gewebe durch seinen Turgor den wasserentziehenden Kräften Widerstand leistet.

Aluminium fluoratum pur. $Al_2Fl_6 + 18H_2O$. Farblose, feine Krystalle, die sich in kaltem Wasser langsam, leicht aber in heissem Wasser lösen. Von den im Brennereibetriebe als antiseptische Mittel geschätzten Fluoriden hat sich dieses am besten bewährt [1]).

Aluminium sulfuricum. An Stelle der wenig verlässlichen Probe mit Thiosulfat auf freie Schwefelsäure, will Dietze [2]) folgende quantitative Prüfung gesetzt sehen: „5 g Aluminiumsulfat werden fein zerrieben und mit etwa 50 cc absolutem Alkohol in einem Kölbchen am Rückflusskühler 10 bis 15 Minuten lang auf etwa 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit Alkohol auf 100 cc aufgefüllt; 50 cc der Flüssigkeit werden abfiltrirt, das Filtrat wird verdunstet, der Verdampfungs-Rückstand, der die freie Säure enthält, mit Wasser aufgenommen und unter Verwendung von Phenolphthaleïn mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge titrirt; es dürfen von letzterer nicht mehr als 2,5 cc verbraucht werden, entsprechend etwa 0,5 % freier Schwefelsäure". 1 cc $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge = 0,0049 g H_2SO_4, mithin 2,5 cc = 0,01225 g freie H_2SO_4 in 2,5 g Aluminiumsulfat zugelassen.

Eisen.

Ferrum pulveratum. Da die Prüfungsvorschriften auf Schwefel meist sehr zweifelhafter Art sind, hat H. Enell [3]) ein Verfahren ausprobirt, mit dem es gelingt, einen bestimmten Schwefelgehalt leicht festzustellen. Man übergiesst in einem Fractionskolben 0,25 g Eisenpulver mit 10 cc 10 %ig. Salzsäure, schiebt rasch

1) Bericht von E. Merck 1899, Jan. 2) Südd. Apoth.-Ztg. 1899, 154. 3) Pharm. Ztg. 1899, 169.

vor die Mündung des Ableitungsrohres in den Hals des Kolbens ein Stückchen Baumwolle, verschliesst diesen mit einem Korke und leitet das sich entwickelnde Gas in eine Mischung aus 30 cc Wasser, 1 cc Ammoniakflüssigkeit; gegen Ende der Gasentwickelung wird erwärmt. Nachdem der Inhalt der Vorlage mit etwas Salpetersäure versetzt ist, wird Bleiacetatlösung hinzugegeben. Das Ausbleiben einer Bräunung zeigt einen Schwefelgehalt von weniger als 0,02 % an. Schwefelfrei kommt Eisenpulver nicht vor. Der Nachweis von Blei und Kupfer (bezw. Messing) wird nach Enell schärfer geführt, wenn man im Gegensatze zum Biltz'schen Vorschlag die Metalllösung tropfenweise über 5 bis 10 cc klaren Schwefelwasserstoffwassers schichtet.

Ferrum reductum. Von demselben soll, wie Enell fordert, 1 g in der vorerwähnten Weise geprüft, keine Schwefelreaction geben, was einem Schwefelgehalte von etwa 0,005 % entspricht.

Pecht[1]) will beobachtet haben, dass die Reaction bei der E. Schmidt'schen Jodmethode zur Bestimmung des Eisengehaltes[2]) nur dann eine vollständige ist, wenn anstatt 5 bis 10 cc Wasser blos 1 cc (?) hiervon angewendet wird. Die erhaltenen Schmidt'schen Werthe wie die der Kupfermethode in der Brit. Pharmakop. seien zu niedrig, während die Sublimatmethode des U. St. Ph. mit der abgeänderten Schmidt'schen Methode gleich zuverlässige Werthe liefere.

Ueber flüssiges dialysirtes Eisenxoxyd von Willy Wobbe[3]). Zur Darstellung von flüssigem dialysirten Eisenoxyd giebt Verf. folgende Vorschrift. Fünf Theile Eisenchloridflüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,240 werden in eine geräumige Thon- oder Porzellanschaale gegeben, die man im Sommer zweckmässig behufs Kühlung in ein grösseres Gefäss mit Wasser einstellt. Dieser Lösung werden in kleinen Antheilen 3—3,5 Theile Liqu. Ammonii caustici zugesetzt. Dabei ist zu bemerken, dass sich das abgeschiedene Eisenhydroxyd ohne jede Schwierigkeit zu Oxychlorid auflöst, wenn beständig ruhig aber kräftig umgerührt wird, und ein weiterer Zusatz erst dann erfolgt, wenn die durch den vorhergehenden entstandene Fällung völlig in Lösung gegangen ist. Ist die gesammte Ammoniakmenge eingetragen, so wird nach dem Lösen des letzten Terhydrats noch eine Zeit lang gerührt, und die Flüssigkeit sofort in den bereit gehaltenen Dialysator gebracht. Unter täglich dreimaliger Erneuerung des Wassers wird solange dialysirt, bis letzeres keine Braunfärbung, keine sauere Reaction und nach dem Ansäuern durch Salpetersäure mit Silbernitrat keine oder doch nur eine ganz minimale Chlorreaction zeigt. Das nimmt bei einer Eisenchloridmenge von 5 kg etwa einen Monat in Anspruch. Ueber Versuche, die letzten Antheile von Chloriden durch warme Dialyse zu entfernen, wird Verf, später berichten. Die so dialysirte Flüssigkeit ist klar, tiefbraunroth und fast ohne

1) Brit. Pharm. Conf. July 1899. 2) dies. Ber. 1897, 334.
3) Pharm. Centralh. 1899, S. 793.

Eisengeschmack. Durch Eindampfen bringt man sie auf das spec. Gewicht von 1,05, was einem Gehalt von 3,5 % Eisen oder 5 % Eisenoxyd entsprechen soll: Verf. fand 5,3 % Eisenoxyd. Während Eisenchloridlösung (5:100 Wasser) mit Ferrocyankalium eine blaue, mit Gerbsäure eine schwarze Fällung giebt, wird das dialysirte Eisenoxyd (5:100 Wasser) nur getrübt, nicht gefärbt. Mit Rhodanammonium giebt erstere eine blutrothe Färbung, dialysirtes Eisenoxyd eine geringe Trübung, die Flüssigkeit wird heller gelb. 10 cc Eisenoxychloridlösung (5:100) mit 3 Tropfen Salpetersäure versetzt, zeigen schon nach Zusatz von 10 Tropfen Silbernitratlösung im auffallenden wie durchfallenden Licht eine starke Trübung, während dialysirtes Eisenoxyd (5:100) erst durch 30 Tropfen Silberlösung im auffallenden Licht trübe wird, bei durchfallendem aber klar erscheint. Aus Jodkaliumlösung macht unverdünnte Eisenoxychloridlösung Jod frei, die dialysirte Lösung nicht; erstere reagirt sauer, letztere neutral. Das Eisenoxyd ist also im Dialysat völlig maskirt. Interessant war auch das Verhalten der beiden Flüssigkeiten beim Kochen. Beide liessen sich entgegen den Litteraturangaben bis zum Kochen erhitzen und längere Zeit im Kochen erhalten, ohne zu koaguliren oder eine Abscheidung zu zeigen, die unlöslich gewesen wäre. Man kann also bei der Herstellung des Liqu. Ferri oxychlorati das lästige Abpressen des Hydratniederschlages fortlassen. Man lässt einfach den Niederschlag abtropfen, trägt portionsweise in Salzsäure und dampft nöthigenfalls bis zum gewünschten specifischen Gewicht ein.

Zur Prüfung des Dialysates auf Ammoniak schlägt W. vor, 25 g in einem Kolben mit möglichst langem engen Halse mit Natronlauge im Ueberschuss zu versetzen, in den Kolbenhals einen lockeren Bausch entfetteter Watte einzuschieben und den Hals des Kolbens mit einem angefeuchteten Kurkumapier zu schliessen. Nach mindestens viertelstündigem Erwärmen darf sich keine Bräunung des Papiers zeigen.

Die Bestimmung des Eisenoxyds durch Reduction mit Natriumthiosulfat und Titration mit Jod führt T. Norton[1]) folgendermaassen aus. Bis 0,2 g des Oxyds werden in HCl gelöst, die Flüssigkeit bis zur Sirupconsistenz eingedampft und mit 800 cc frisch ausgekochtem Wasser verdünnt. Dann setzt man einen Tropfen Kaliumrhodanidlösung hinzu und lässt in die Flüssigkeit 50 cc annähernd $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung einfliessen. Man lässt nun die Flüssigkeit so lange stehen, bis sie vollständig farblos geworden ist und bestimmt das überschüssige Thiosulfat mit $^1/_{10}$-Normaljodlösung und Stärke.

Aus Versuchen de Konincks[2]) über *Verflüchtigung des Eisenchlorids durch Verdunstung seiner sauren Lösung* ergab sich: 1. Eisenchlorid wird nicht verflüchtigt, so lange es in Lösung ist; 2. es verflüchtigt sich in sehr geringem Masse, wenn man den

1) Ztschr. anorg. Chem. 21, 177. 2) Chem. Ztg. 1899. 23 65.

Verdunstungsrückstand in einem Strom saurer Dämpfe zu stark erhitzt.

Mangan.

Natrium permanganicum, ein schwarzes körniges Pulver, wird neuerdings an Stelle von Kalium permanganicum als Gegengift bei Morphin- und Phosphorvergiftungen angewendet[1]).

Vanadium.

Ueber Vanadinsäure und Vanadate. Bei physiologischen Versuchen mit Vanadinsäure und Vanadaten machte Pécourt[2]) die Erfahrung, dass es sehr schwierig ist, reine Vanadinsäure und reine vanadinsaure Salze darzustellen. Sucht man die Vanadinsäure durch Kochen mit Wasser zu lösen, so werden niedere Oxydationsstufen der Säure gebildet; scheidet man die Vanadinsäure aus ihren Salzen mittelst Salpetersäure ab, so wird stets eine gewisse Menge der Base mit niedergerissen, welche nicht zu entfernen ist. Zur Darstellung reiner Vanadinsäure empfiehlt Pécourt, reines Ammoniumvanadat zu erhitzen und die geschmolzene Masse eine Stunde lang in Berührung mit Luft zu lassen. Die Lösung der Säure geht sehr langsam von statten, erhitzt man sie jedoch längere Zeit mit Wasser, so kann man bald eine Reduction derselben beobachten. Reines Natriumvanadat hat Pécourt in der Weise dargestellt, dass er die durch Erhitzen von Ammoniumvanadat gewonnene Säure in einem Ueberschuss von Natronlauge löste, die Lösung in der Siedehitze mit Essigsäure neutralisirte und die Lösung auf ein geringes Volumen eindampfte. Versetzt man diese concentrirte Lösung von Natriumvanadat und Natriumacetat mit starkem Alkohol, so wird das vanadinsaure Salz ausgeschieden, während das Acetat gelöst bleibt. Durch wiederholtes Aufnehmen des ausgeschiedenen Salzes mit siedendem Wasser und Ausfällen mit Alkohol erhält man schliesslich ein reines Präparat. Man muss hierbei möglichst rasch verfahren, da der Alkohol auch reducirend auf das Vanadat einwirkt. Beim Verordnen von Vanadinsäure oder Natriumvanadat ist darauf zu achten, dass diese Präparate nicht mit Zucker, Syrup oder Wein zusammengebracht werden. Dieselben üben eine oxydirende Wirkung auf die organischen Substanzen aus, indem sie selbst reducirt werden; die „hypovanadinsauren“ oder „vanadigsauren“ Salze zeigen aber wesentlich andere physiologische bezw. therapeutische Eigenschaften als die Vanadate.

Zink.

Zur schnellen Darstellung von arsenfreiem Zink empfiehlt

1) Bericht von E. Merck 1898. 2) Répert. de Pharm. 1899.

Stolba[1]) folgende einfache Methode: Im geräumigen hessischen Tiegel schmilzt man die betreffende Zinkmenge, und in gewissen Intervallen werden in die flüssige Metallmasse nacheinander 3—4 genügend lange Holzstäbchen bis zum Boden gesteckt. Die Stäbchen enthalten 4—6 ca. $^2/_3$ cm weite und $^1/_3$ cm von einander entfernte Löcher, die wechselnd mit ca. 1 cm überragenden Schwefel- und Salmiakstangen aufgefüllt sind. Unter stürmischer Entwicklung von erstickenden Dämpfen und Gasen verschwindet das Arsen theilweise als Sulfid, zum Theil als Chlorid, so dass nach 3—4 Versuchen, gewöhnlich schon nach der dritten Operation, das so behandelte Zink völlig arsenfrei ist. Salmiak allein wirkt nicht so energisch wie Schwefel und kann nur zur Reingung von geringe Mengen Arsen enthaltendem Zink benutzt werden. Die Verluste an Zink sind sehr gering und haben keine Bedeutung.

Zincum oxydatum crudum. Von Miehle wird in Erinnerung gebracht, dass Kaliumjodid bis zu 0,75 % Bleioxyd übersehen lässt.

Zincum oxydatum. Grössere Spuren von Bleioxyd, mit welchen das Zinkoxyd immer noch zuweilen verunreinigt ist, werden nach Glücksmann[2]) in der essigsauren Lösung am besten mit Kaliumdichromat nachgewiesen; bei Abwesenheit von Blei erscheint die Zinklösung nach dem Dichromatzusatz völlig klar.

Nickel. Cobalt.

Kolorimetrische Bestimmung des Nickels von Maurice Lucas[3]). Zur schnellen Bestimmung des Ni im Stahl benutzt Verf. die durch Kalium- oder Ammoniumsulfocarbonat in Nickellösungen entstehende rothe Färbung. Zur Darstellung des Ammoniumsulfocarbonats digerirt man frisch bereitetes Schwefelammon 24 Stunden bei gelinder Wärme mit $^1/_{20}$ seines Gewichts CS_2 und decanthirt alsdann den ungelösten Theil des CS_2. Die Kaliumsulfocarbonatlösung bereitet man durch Digeriren einer 5 %igen KSH-Lösung mit $^1/_{25}$ ihres Gewichts CS_2 und verfährt im Uebrigen wie vorher. Ist das eine Reagens stärker, als das andere gefärbt, so muss es auf die gleiche Farbenintensität verdünnt werden. Cobaltsalze geben unter den gleichen Bedingungen eine braune Farbe, die mit dem Ammoniumsulfocarbonat bedeutend stärker hervortritt, als mit dem Kalisalz; die Methode ist demnach erst nach der Entfernung des Co anwendbar. Das gleiche gilt von Kupfersalzen, die eine ähnliche blaue Farbe wie Nickelsalze hervorrufen. Event. kann man das Cu durch Ferrocyankalium ebenfalls colorimetrisch bestimmen und den Werth für Cu vom Ni+Cu in Abzug bringen, besser ist jedoch, das Cu vorher durch H_2S aus-

1) Chem.-Zeitung 1899, Rep. 24.
2) Ztschr. d. Allgem. Oesterr. Apoth.-Ver. 1899, S. 114.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 21, 432—33.

zufällen. Zur Ausführung der Methode bei der Bestimmung des Ni im Nickelstahl löst man $^1/_2$ g Stahl in Königswasser, behandelt die Lösung nach einander mit NH_3 und NH_4Cl, verdünnt auf 500 cc und nimmt hiervon 3 Proben von je 50 cc. Zu der ersten Probe setzt man 10 cc Ammoniumsulfocarbonatlösung, zur zweiten die gleiche Menge der Kalisalzlösung. Beide Proben müssen jetzt gleich stark gefärbt sein. Ist die mit Ammoniumsulfocarbonatlösung versetzte Probe dunkler, so liegt Co vor. das erst entfernt werden muss. Ist Co nicht zugegen, so vergleicht man die Farbe der Proben mit der von Typlösungen, die mit Hülfe einer titrirten 0,01 %igen Nickelnitratlösung hergestellt werden. Die dritte Probe benutzt man zu einer zweiten Bestimmung, bei der die durch den Vorversuch ermittelten günstigsten Bedingungen verwerthet werden. Zum Schluss verjagt man in der ersten Probe das NH_3 und überzeugt sich durch Ferrocyankalium von der Abwesenheit des Cu.

Volumetrische Nickel- und Zinkbestimmung. In den Kupfer-Zink-Nickel-Legirungen (Pakfong, Argentan, Neusilber) ist die quantitative Trennung von Nickel und Zink mit Schwierigkeiten verbunden. Nach J. Jedlicka [1]) kommt man zum Ziele, indem man die ammoniakfreie Zink-Nickellösung in geräumiger Porcellanschaale zum Kochen erhitzt, mit Natriumcarbonatlösung versetzt und mit unterchlorigsaurem Natrium oxydirt. Von diesen beiden Lösungen soll man möglichst wenig anwenden, um das Auswaschen des Niederschlages von Nickeloxydhydrat und basischem Zinkcarbonat zu beschleunigen. Um das Nickel vollständig zu fällen, muss die Lösung schwach alkalisch gehalten werden. Der Niederschlag wird dreimal mit Wasser ausgekocht, decanthirt und über Asbest filtrirt. An den erhitzten Wänden der Porcellanschaale scheidet sich häufig schwarzglänzendes Nickeloxyd aus, was man durch Abkühlen der Wände vor Zusatz des unterchlorigsauren Natrium verhindern muss. Oder der Wandbelag muss nochmals in Salzsäure gelöst und wieder gefällt werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird in einem Becherglase in $^1/_2$ normaler Oxalsäure gelöst und auf 40 bis 50° C. erwärmt. Ist die Reaction beendet, d. h. die letzten dunkelgefärbten Nickeloxydreste verschwunden, so wird zum Sieden erhitzt, um die Kohlensäure zu entfernen, mit $^1/_2$ normaler Lauge titrirt, genügend verdünnt, mit Schwefelsäure versetzt und mit Permanganatlösung (10 bis 15 g im l) titrirt. Bei der Analyse von Pakfong verfährt Verf. wie folgt: 1 g der fein gepulverten Legirung wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, diese mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade entfernt, verdünnt, neutralisirt, Eisen mit bernsteinsaurem Natrium ausgeschieden, Kupfer mit Kaliumrhodanid gefällt, die schweflige Säure abgedampft und dann Nickel und Zink nach angegebener Methode bestimmt. Kleine Mengen Cobalt veranlassen einen unbedeutenden Fehler, die Resultate sind auf 0,1 bis 0,2 % genau.

---

1) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 256.

Volumetrische Bestimmung des Nickels. Da nach der Methode von Gibbs, bei der das Nickel durch titrirte Oxalsäurelösung unter Zusatz von Alkohol gefällt und dann im Filtrate nach Verjagen des Alkohols die Oxalsäure mit Permanganatlösung zurücktitrirt wird, die Verjagung des Alkohols zu Oxalsäureverlusten führt, verwendet G. Giorgis[1]) Lösungen von oxalsaurem Baryum oder Strontium, wodurch die Abscheidung auch ohne Alkoholzusatz vollkommen wird. Zur Darstellung der Lösungen behandelt Verf. Baryum- bezw. Strontiumcarbonat mit Oxalsäurelösung. Nach Verdünnung mit Wasser wird der Titer mit $^1/_{10}$-Normal-Permanganatlösung bestimmt.

Blei.

Die Zusammensetzung und Dichte von Bleiweiss hat E. Lenoble[2]) an mehreren Bleiweissproben des Handels bestimmt, und zwar das hygroscopische Wasser durch Trocknen bei 100° im Wassertrockenschranke, die CO_2 als Gewichtsverlust nach Zusatz von Salpetersäure, das Bleioxyd, sofern keine anderen Metalle vorhanden sind, durch Glühen von 1 g Bleiweiss, die Essigsäure durch Destillation von 1 g mit Weinsäure, das gebundene Wasser durch Rechnung. Die Producte näherten sich der Formel $Pb(OH_2)(PbCO_3)_2$ und scheinen um so gebrauchsfähiger zu sein, je specifisch leichter sie sind.

Ueber elektrolytische Darstellung von Bleiweiss; von A. Zucker[3]).

Zinn.

Stannum metallicum praecipitatum. Als bestes, geschmackloses Bandwurmmittel, frei von störenden Nebenerscheinungen, wird von Dommes[4]) das auf galvanischem Wege gewonnene Zinnpulver empfohlen.

Bestimmung sehr kleiner Mengen Zinn nach Noaillon[5]). Zu der Lösung des Metalles in Salzsäure wird Wasser und Zink zugefügt. So werden gewisse Metalle wie Antimon u. s. w. abgeschieden. Nach Decanthiren, Abfiltriren und Auswaschen bleibt das ganze Zinn auf dem Filter; der Niederschlag wird mit Schwefelsäure und etwas Zink gekocht, bis die Gasentwicklung aufhört; dann bekommt man sehr deutlich den Niederschlag mit Quecksilberchlorid. Bei 1 mg Zinn in 50 cc Flüssigkeit ist die Reaction noch sehr deutlich.

Kupfer.

Trennung von Kupfer und Zink; von W. Dederichs[6]).

---

1) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 139.
2) Ann. Chim. anal. appl. 4. 118—23, 15/4 d. Chem. Centralblatt.
3) Pharm. Ztg. 1899, S. 22. 4) Allg. Med. Centralanzeiger.
5) Assoc. belge des chimistes durch Chem.-Ztg. 1899.
6) Pharm. Ztg. 1899, S. 198.

Dieselbe wird vielfach dadurch erschwert, dass bei der Fällung mit H_2S in stark saurer Lösung der gleichzeitig ausgeschiedene Schwefel das anfangs sich bildende Schwefelzink zum Theil umhüllt mit zu Boden reisst und so die Zersetzung desselben durch die Säure verhindert. Wurde dagegen die Kupferfällung in einer Lösung vorgenommen, die nur 2—3 % HCl enthielt, so ging die Trennung von Kupfer und Zink immer quantitativ vor sich, in keinem einzigen Falle war im Schwefelkupferniederschlage Zink nachzuweisen. Nach Dederichs verfährt man bei der Messinganalyse am zweckmässigsten wie folgt: Man löst in möglichst wenig Salpetersäure und füllt mit Wasser auf. Zur Kupferbestimmung wird ein aliquoter Theil mit Natriumbisulfit erwärmt bis der Geruch nach SO_2 auftritt, sofort mit n/10 Rhodanammonium im Ueberschuss versetzt, nach dem Erkalten aufgefüllt und in einem aliquoten Theil des Filtrates vom Kupferrhodanürniederschlage der Ueberschuss des Rhodanammoniums mit n/10 Silbernitrat in stark salpetersaurer Lösung bei Gegenwart von Eisenammoniakalaun als Indicator zurücktitrirt. Diese Bestimmung des Kupfers ist sehr genau und schnell ausführbar. Für die Zinkbestimmung wird ein aliquoter Theil der salpetersauren Lösung auf dem Wasserbade mehrmals mit Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit ca. 2—3 %iger Salzsäure versetzt. In die heisse Lösung leitet man alsdann 1/2 bis 1 Stunde lang H_2S ein, bis dieselbe stark danach riecht und der Niederschlag von Schwefelkupfer schnell und klar sich zu Boden setzt, resp. bis alles Kupfer ausgefällt ist. Das Filtrat von dem ausgewaschenen Niederschlage wird auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff vollkommen verschwunden, die heisse, klare Flüssigkeit vorsichtig bei aufgelegtem Uhrglase mit Natriumcarbonat im Ueberschuss versetzt bis zur stark alkalischen Reaction und auf dem Wasserbade noch einige Stunden unter öfterem Umrühren erwärmt, bis alle CO_2 entwichen. Da der Niederschlag Zinkcarbonat mit wechselnden Mengen Zinkoxydhydrat enthält und dieses letztere in Kohlensäure löslich ist, so ist es wichtig, dass keine CO_2 mehr vorhanden. Nach dem klaren Absetzen des Zinkniederschlages kann man denselben durch einen Goochschen Tiegel filtriren, mit heissem Wasser auswaschen, glühen bis zum constanten Gewicht und als ZnO wägen. Die im Messing meist vorhandenen geringen Mengen von Blei werden bestimmt, indem man die salpetersaure Lösung mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse eindampft und den Rückstand längere Zeit mit Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol unter kräftigem Umrühren stehen lässt. Kupfersulfat und Zinksulfat gehen leicht in Lösung, während Bleisulfat zurückbleibt und auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt wird.

Quecksilber.

Darstellung von wasserlöslichem Quecksilber. 1 Mol. Quecksilberoxydulnitrat wird unter Zusatz von möglichst wenig Salpetersäure in etwa 10 %ige Lösung gebracht und diese Lösung in eine solche von 1—1,5 Mol. Zinnoxydul in Salpetersäure langsam unter Umrühren einfliessen gelassen. Die entstandene dunkle Flüssigkeit wird darauf mit einer concentrirten Lösung von citronensaurem Ammoniak versetzt, bis das gelöste colloïdale Quecksilber als schwarze Masse ausgefallen ist. Nach dem Neutralisiren mit Ammoniak lässt man die Masse absetzen und trocknet den Schlamm nach Abgiessen der Flüssigkeit. Das so hergestellte colloïdale Quecksilber bildet feste, schwarze, metallisch glänzende Stücke, die mit Wasser eine dunkle, stark fluorescirende Lösung geben. D. R.-P. 102958. Chem. Fabrik v. Heyden, Radebeul [1]).

Nachweis und Bestimmung des Quecksilberdampfes in der Luft. Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilberdampfes wurde bisher allgemein die sogen. Blattgoldmethode angewendet. Diese Methode hat aber den Mangel, dass, auch wenn nur eine ganz geringe Condensation von Wasserdampf auf dem Blattgold stattfindet (und diese findet wohl immer statt), dadurch eine unbeabsichtigte Gewichtszunahme des Blattgoldes eintritt, die relativ grosse Fehler einschliessen kann. Ausserdem schlägt sich nicht bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung alles Hg auf dem Blattgold nieder, denn Controlversuche zeigten, dass beträchtliche Mengen von Hg in eine vorgelegte Salpetersäurevorlage übergegangen waren. Kunkel und Dressel bedienten sich zur quantitativen Bestimmung desshalb einer neuen Methode, die im Princip darauf beruht, dass Hg-Dampf aus der Luft durch festes krystallinisches Jod abgeschieden und in Quecksilberjodid übergeführt wird; in trockne Glasröhren von 2—3 mm Weite wurden einige Körnchen Jod gegeben und die fragliche Luft (50—100 l) darüber geleitet. Die Reaction ist so scharf, dass man $^1/_{100}$ mg noch mikroskopisch durch die rothe Farbe erkennen kann. Die Hg-J-Röhre wird dann mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung ausgespült und das überschüssige Jod rasch abfiltrirt. Zur Bindung desselben wird vorsichtig mit NaOH bis zur Entfärbung versetzt und dann mit einem kräftigen Strom von H_2S Schwefelquecksilber gefällt. Das Endresultat erhält man durch colorimetrische Vergleichung mit einer eingestellten Sublimatlösung. (Näheres hierüber siehe in „Kunkel und Dressel, Nachweis und Best. des Quecksilberdampfes in der Luft", Stahel'sche Verlagsanstalt in Würzburg.)

Hydrargyrum oxydatum flavum. Von Glücksmann [2]) ist beobachtet worden, dass gelbes Quecksilberoxyd zumeist der Oxalsäureprobe nicht entspricht und in verd. Salzsäure nicht immer löslich ist. In letzterem Falle soll eine Trübung geduldet werden, weil immer etwas Oxyd in Oxydul übergehe. Ein Muster, wahr-

---

1) Durch Chem. Ind. 1899, S. 206. 2) Pharm. Post 1899. 628.



scheinlich mit Brunnenwasser ausgewaschen, enthielt Kalk. Oftmals erwiesen sich Quecksilberpräparate nicht frei von Eisen.

Die Zersetzlichkeit von Calomel mit organischen Stoffen, Säuren u. s. w., welche von Jovanne[1]) bestritten wurde, obgleich sie eigentlich schon in der chemischen Natur des Quecksilberchlorürs begründet ist, war Gegenstand experimenteller Arbeiten von Miss C. Lewis[2]), welche das Verhalten des Präparates bei der Einwirkung der Verdauungssäfte zu studiren versuchte. Sie digerirte je 0,5 g Calomel und Kochsalz mit 100 cc künstlichem Magensaft bei 40° während 6 Stunden und fand natürlich im Filtrat schliesslich auch Quecksilberchlorid. Sowohl Pepsin, als auch Pepton und Pankreatin verursachen in 0,2%iger salzsaurer Lösung unter den oben angegebenen Bedingungen eine theilweise Zersetzung des Calomels, woraus die Verfasserin schliesst, dass aus diesem bereits durch die Säfte des Magens und Darmcanals Sublimat gebildet werde. Damit wird die längst feststehende Annahme nochmals bestätigt, dass die theilweise Resorption des Calomels bei der Anwendung als Arzneimittel durch dessen Zersetzung durch die Körpersäfte zu erklären sei.

Zur Prüfung von Hydrargyrum chloratum auf lösliche Quecksilbersalze lässt das D. A.-B. den Calomel mit Wasser schütteln und das Filtrat dann mittelst $AgNO_3$ und H_2S prüfen. Es ist dabei bekanntlich schwierig, in kurzer Zeit ein klares Filtrat zu erhalten. Für Fälle, wo ein längeres Absetzenlassen nicht angängig ist, schlägt Glücksmann[3]) desshalb folgendes einfache Verfahren vor. Man nimmt, wie es das D. A.-B. vorschreibt, ca. 1 g Calomel, versetzt mit 10 cc destillirtem Wasser, lässt unter öfterem Umschütteln etwa eine halbe Stunde stehen, aber unmittelbar bevor man zur Filtration schreitet, säuert man das Gemisch mit einem Tropfen reiner verdünnter Salpetersäure an. Dieser kleine, jedenfalls ganz unschuldige Kunstgriff ermöglicht es, sofort oder bei der zweiten Filtration durch ein gutes, gewöhnliches, einfaches Filter eine ganz klare, blanke Flüssigkeit zu erreichen, in welcher die vorzunehmenden Reactionen anstandslos ausgeführt werden können. Bemerken möchte Verf. noch, dass die Prüfung auf Quecksilber als Korrosiv im Filtrate jedenfalls mit Stannochlorid sich eleganter und sicherer gestaltet, als mittelst des von dem D. A.-B. vorgeschriebenen Schwefelwasserstoffwassers.

Einwirkung von Jodkalium auf Quecksilberjodür. Wenn man Jodkaliumlösung mit Quecksilberjodür zusammenbringt, bildet sich nach François[4]) metallisches Quecksilber, und Quecksilberjodid geht in Lösung. François bediente sich zu seinen Versuchen einer Normaljodkaliumlösung (166 g im Liter) und fand, dass die

1) Dies. Ber. 1897, S. 346.
2) Drugg. Circular 43. 176; d. Pharm. Journ. 1899, No. 1522.
3) Ztschr. d. allgem. Oesterr. Apoth.-Ver. 1899, No. 5.
4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1899.

Umsetzung vollständig war, wenn man bei 20° das Jodkalium in grossem Ueberschuss anwendete, etwa 20 cc der Normallösung auf 2 g Quecksilberjodür. War dagegen nicht genügend KJ vorhanden, so zersetzte sich immer nur ein Theil des Quecksilberjodürs und ging in Lösung, während ein gelbes Gemisch von metallischem Quecksilber und Hg_2J_2 ungelöst zurückblieb. Die vollkommene Umsetzung wird durch folgende Formel ausgedrückt: $Hg_2J_2 + 2KJ = HgJ_2 2KJ + Hg$. Umgekehrt geht die Reaction aber auch vor sich. Wenn man nämlich eine gewisse Menge Jodkaliumlösung bei 20° mit Quecksilberjodid sättigt und die Lösung mit metallischem Quecksilber in Berührung bringt, so wird letzteres unter Bildung von Quecksilberjodür in der Kälte angegriffen, jedoch nur so lange, als eine entsprechend concentrirte Quecksilberjodidlösung vorhanden ist. Ebenso wirkt Nessler's Reagens auf metallisches Quecksilber unter Bildung von Quecksilberjodür.

Rothes Quecksilbersulfid auf nassem Wege erhielt U. Alviri [1]), indem er einige Verbindungen des Quecksilbers mit Alkylsulfiden, wie $Hg(C_2H_5.S)_2$, $HgCl(C_2H_5.S)$ und $HgCl_2(C_2H_5)_2S$ in gelbem Schwefelammonium suspendirte und damit schüttelte. Die erste Verbindung wurde sogleich roth, die beiden andern schwärzten sich erst und wurden allmählich roth. Ebenso verhielt sich Calomel bei längerer Einwirkung. In allen Fällen war reines Quecksilbersulfid HgS entstanden.

Aus einer eingehenden Arbeit von K. A. Hofmann und E. C. Marburg [2]) über die Natur der *Stickstoffquecksilberverbindungen* sei hier mitgetheilt, dass dem unschmelzbaren Präcipitat die Formel $H_2N.HgCl$ zukommt, während das schmelzbare Präcipitat als Verbindung aus 1 Mol. Quecksilberchlorid und 2 Mol. Ammoniak, $Hg(NH_3)_2Cl_2$, aufzufassen ist. Die Millon'sche Base erscheint als Ammoniumhydroxyd, in welchem 2 Wasserstoffatome substituirt sind durch die einwerthige Gruppe HgOHg; sie hat somit die Formel: $HgOHg_2NH_2OH$. Die Salze der Millon'schen Base sind Oxydimercuriammoniumsalze von der allgemeinen Formel: $OHg_2 = NH_2X$.

Hydrargyrum praecipitatum album. Die Constitution des weissen, unschmelzbaren Quecksilberpräcipitates wurde auch von C. Glücksmann [3]) erörtert. Kane betrachtete das Präparat als Mercuriamidochlorid (NH_2HgCl), Rammelsberg als ein Doppelsalz von Dimercuriammoniumchlorid und Ammoniumchlorid ($NHg_2Cl.NH_4Cl$), während Hofmann und Marburg welche von der Millon'schen Base:

$$\begin{matrix} HO-Hg \searrow & & \nearrow H \\ & N & \leftarrow H \\ HO-Hg \nearrow & & \searrow OH \end{matrix}$$

ausgingen, die erstere Ansicht vertreten; eine Doppelbindung zwischen Hg und N soll nicht bestehen. Glücksmann spricht

1) Chem.-Ztg. 1898, Rep. 22, 307. 2) Lieb. Annal. Chem. 305. 191.
3) Pharm. Post. 1899, S. 247.



den officinellen weissen Praecipitat nicht als einen einheitlichen Körper an, vermuthet vielmehr, dass derselbe geringe Mengen von „schmelzbarem" Praecipitat enthält, was aus den Untersuchungen von Schieber hervorgehe. Ein Wegfall der Prüfung auf Chlorgehalt wird von Glücksmann nicht gut geheissen, nur müsste die Ausführung derselben genau angegeben werden. Ebenso befürwortet er die Festsetzung eines Minimalgehaltes an Quecksilber im officinellen weissen Präcipitat.

Einwirkung von Wasser auf Ammoniumquecksilberjodid und Kaliumquecksilberjodid von Maurice Francois [1]). Lässt man auf Ammonium- bezw. Kaliumquecksilberjodid, $HgJ_2 . NH_4J . H_2O$ bezw. $HgJ_2 . KJ . 5 H_2O$, Wasser einwirken, so tritt Zersetzung dieser Salze unter Abscheidung von HgJ_2 ein. Allgemein wird angenommen, dass in der überstehenden Flüssigkeit die Verbindung $HgJ_2 . 2NH_4J$ bezw. $HgJ_2 . 2KJ$ in Lösung enthalten sei. Verf. hat sich mit dieser Frage beschäftigt und nachgewiesen, dass die erwähnte Ansicht eine irrige ist, dass vielmehr als wasserlösliche Producte bei der Zersetzung der beiden Salze nur NH_4J und KJ entstehen. Letztere Salze vermögen indessen HgJ_2 in beträchtlicher Menge in Lösung zu halten. Infolgedessen sättigt sich die NH_4J- bezw. KJ-Lösung bei einer gegebenen Temperatur mit dem Quecksilberjodid.

Quecksilber-Kaliumthiosulfat. Wie Dreser [2]) gefunden hat, bildet sich in der wässerigen Lösung von Quecksilber-Kaliumthiosulfat nach einigen Tagen (auch bei Abschluss des Lichtes) ein ziegelrother pulveriger Niederschlag. Derselbe dürfte aus Quecksilbersulfid (Zinnober) bestehen. Auch in einer Lösung von Natriumthiosulfat und weissem Quecksilberpräcipitat in Wasser bildete sich ein Niederschlag. Daraus ergiebt sich die Nothwendigkeit, solche Lösungen nur frisch bereitet zur Anwendungen zu bringen.

Silber.

Colloïdales Silber und Quecksilber, in denen schon durch Lottermoser und Hohnel colloïdales Zinn und Ammonsalze in ziemlich beträchtlichen Mengen gefunden worden sind, hat unlängst Bjalohrshewski [3]) nochmals genau geprüft. Derselbe fand im Mittel folgende Bestandtheile:

	Colloïdales Silber	Colloïdales Quecksilber
Silber	83,0 %	—
Quecksilber	—	73,45 %
Eisen	0,29 %	—
Zinn	—	7,5 %
Wasser beim Trocknen im Vacuum .	0,68 %	4,75 %
„ „ „ bei 110° . .	1,7 %	3,5 %

1) Compt. rend. 128, 1456—58. 2) Wien. Med. Blätter 1899, 448
3) Farmaz. Journ. 1899, 21, S. 515.

Wasserlösliche Silberhalogensalze, Zur Herstellung wasserlöslicher (colloïdaler) Silberhalogensalze ist der Chemischen Fabrik von Heyden in Radebeul bei Dresden folgendes Verfahren patentirt worden. Die dunkle Lösung von colloïdalem Silber in Wasser wird so lange mit Chlor, Brom oder Jod am besten in gelöstem Zustande versetzt, bis Entfärbung eingetreten ist. Diese Lösungen der Silberhalogensalze sind weisse bis hellgelbe Flüssigkeiten; wenn genügend verdünnt, sind sie durchsichtig und opalisirend. Die Abscheidung der Silberhalogensalze wird zu dem Zwecke mit einer Lösung von Gelatine in warmem Wasser versetzt und dann durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Ammoniumcitrat die Gelatine sammt dem Silberhalogensalz in Flocken niedergeschlagen, welche sich leicht mit kaltem Wasser auswaschen und im Exsiccator trocknen lassen. Die colloïdalen Silberhalogensalze sollen in der Medicin und Photographie Verwendung finden [1]).

Gold.

Zur *Bestimmung des Goldes im Auro-Natrium chloratum* empfiehlt L. Vanino [2]) die Reduction mittelst Formaldehyd in alkalischer Lösung [3]). Man fügt zur Goldlösung käufliches Formalin, einige Tropfen Natronlauge und erwärmt zur Beschleunigung der Reaction wenige Minuten auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten filtrirt man ab und trocknet bei 180° oder verwandelt das Gold durch Glühen in einem Porcellantiegel zu regulinischem Metall. Die Gegenwart von alkalischen Chloriden, welche bei Reduction mit Oxalsäure störend wirkt, übt bei Verwendung von Formaldehyd keinen Einfluss aus. Bei sehr verdünnter Lösung kann sehr fein vertheiltes Gold durchs Filter gehen. In diesem Falle muss man den Niederschlag nach Hoffmann mit verdünnter Salzsäure unter häufigem Umschwenken digeriren. Die Reaction scheint sich nach folgender Gleichung zu vollziehen $Au_2O_3 + 3HCOH = Au_2 + 3\,HCOOH$.

Eine neue Methode zur *quantitativen Bestimmung des Goldes* gründen L. Vanino und L. Seemann [4]) darauf, das Goldchloridlösung mittelst Wasserstoffsuperoxyd und Kali- bezw. Natronlauge unter Entwicklung von Sauerstoff zu metallischem Gold reducirt wird. Die Reaction, welche selbst in der Kälte in wenigen Minuten beendet ist, während die Fällung mit Ferrosulfat oder Oxalsäure 2 bezw. 12 Stunden erfordert, dürfte nach folgender Gleichung verlaufen: $2\,AuCl_3 + {}_3H_2O_2 + 6\,KOH = 2\,Au + 6\,O + 6\,KCl + 6\,H_2O$. Das Gold scheidet sich als schwarzer Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen zusammenballt und rothbraun

1) Ztschr. f. angew. Chemie. 1899. 2) Pharm. Centralh. 1899, S. 275.
3) vergl. d. Ber. 1898, S. 272.
4) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1899, S. 1968.

wird. Beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen wird zweckmässig nach der Fällung kurz erwärmt und nach dem Erwärmen Salzsäure hinzugefügt, um den Niederschlag in leicht filtrirbarer Form zu erhalten. Der Versuch, auch das Gold im officinellen Auro-Natrium chloratum nach diesem Verfahren zu bestimmen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, während die Methode mit Alkali und Formaldehyd glatt verläuft. Da Platin und Iridium durch H_2O_2 und Kalilauge in der Kälte nicht gefällt werden, so eignet sich die Reaction auch zur Trennung des Goldes von den genannten beiden Metallen.

Zur quantitativen Bestimmung des Goldes und über seine Trennung von Platin und Iridium. Die von L. Vanino und L. Seemann [1]) ausgearbeitete Methode gründet sich darauf, dass Goldchloridlösung mittelst Wasserstoffperoxyd und Kali- bezw. Natronlauge zu metallischem Gold reducirt wird. Der Verlauf der Reaction ist hier ein augenblicklicher und selbst in der Kälte in wenigen Minuten beendet, während die Fällung mit Ferrosulfat oder Oxalsäure eine Zeitdauer von zwei, bezw. zwölf Stunden beansprucht, ein Umstand, der sehr für die vorgeschlagene Methode spricht, welche Resultate von genügender Genauigkeit liefert. Die Reaction ist von einer stürmischen Sauerstoffentwicklung begleitet und dürfte nach folgendem Formelbild verlaufen: $2 AuCl_3 + 3 H_2O_2 + 6 KOH = 2 Au + 6 O + 6 KCl + 6 H_2O$. Da Platin von Wasserstoffperoxyd und Kalilauge in der Kälte nicht gefällt wird, so kann die Reaction auch zur Trennung von Gold und Platin dienen. Man fällt das Gold mit Wasserstoffperoxyd und Kalilauge und bestimmt im Filtrate das Platin, indem man es mit Schwefelwasserstoff abscheidet, glüht und als metallisches Platin zur Wägung bringt, eine Bestimmung, welche empfehlenswerther sein soll, als die gewöhnliche, mit Ferrosulfat ausgeführte. Auf diese Weise lässt sich auch Gold von Iridium trennen, während Ruthenium sich nach der gleichen Methode von Gold nicht trennen lässt, da Rutheniumchloridlösung gegen Wasserstoffperoxyd und Kalilauge reagirt.

3. Organische Chemie.

1. *Methanderivate.*

a. Kohlenwasserstoffe und zugehörige Verbindungen.

Zur Theorie der Naphtha-(Petroleum-)Bildung. Entgegen den Theorien von Engler und Ochsenius, welche durch grosse Katastrophen grosse Mengen von Fischleichen unter Luftabschluss

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 32, 1972.

und Druck verwesen lassen, so dass Naphtha daraus entsteht, erklärt A. F. Stahl[1]) die Naphthabildung folgendermaassen. Das Gebiet des Naphthavorkommens ist eine mächtige Wechsellagerung von kalkigen, fucoïdenreichen Mergeln, sandigen und bituminösen Schieferthonen, fetten Thonen und Sandsteinen. Diese Formation weist auf Uferbildung hin. Durch säculare Hebung und Senkung werden grössere und kleinere Seen vom Meere abgeschnitten, eine reiche Diatomeenflora entsteht, bis die Seen austrocknen. Durch Herbstregen wird die Vegetation immer von Neuem angefacht. Diese Diatomeenablagerungen bilden dann die Schieferthone, die vom Meeresschlamme eingebettet werden und die Naphthaquellen bilden, welche dann auch die Zwischenschichten imprägnirt haben.

Im *kaukasischen Erdöl* hat W. Markownikoff[2]) quarternäre Paraffine CR_4 aufgefunden, welche bislang wenig bekannt waren. So konnte er aus der Naphtha ein Trimethyläthylmethan $C(CH_3)_3C_2H_5$ isoliren, das unter 739 mm Druck bei 48,5° siedet und das spec. Gew. 0,6646 hat. Durch Nitrirung liefert der Körper ein Mononitroderivat $(CH_3)_3C.CH(NO_2)CH_3$, welches flüssig ist. Aus den gasförmigen Kohlenwasserstoffen der Naphtha gewann Kossatkin ein bei 9° siedendes Product, das Tetramethylmethan zu sein scheint.

Japanisches Erdöl. Erst in den letzten Jahren ist ein lebhafterer Betrieb eingetreten. Das Erdölvorkommen erstreckt sich über die ganze Provinz Echigo. In dem Districte Nagaoka sind zur Zeit 60 Bohrungen und 250 Schächte im Betriebe, die täglich durchschnittlich 35000 Gallonen Rohöl liefern. Insgesammt producirte Japan im Jahre 1897 rund 3 Millionen Doppelcentner Rohöl und führte 500000 Kisten Petroleum aus. Ob die japanische Petroleumindustrie jemals für einen namhaften Export in Frage kommen wird, lässt sich zur Zeit noch nicht beurtheilen[3]).

Eine für die Technik beachtenswerthe Mittheilung über das *Festmachen des Petroleums* durch die verseifbaren Wollfettsäuren des Wollfettes lag von C. Rosengrén[4]) vor. Man löst die Wollfettsäuren in dem Petroleum, erhitzt auf 120—200° und fügt Alkalihydrat hinzu, wobei wenigstens so viel von letzterem genommen wird, dass die Hälfte der Fettsäuren (Cholesterin- und Glycerinfettsäuren) neutralisirt wird. Sodann wird behufs Entfernung von Wasser noch weiter erhitzt. Man kann so den Oelen jede beliebige Consistenz geben, von gelinder Verdickung an bis zur Briquetteform, und erhält so durchscheinende homogene Solidificate aus Petroleum. Dieselben sind indifferent gegen Hitze und Kälte und bewähren sich ausgezeichnet als Schmiermittel.

---

1) Chem. Ztg. 1899. 144.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899. 1445.
3) Chem. Ztg. 1899. 193. 4) Ebenda. S. 382.

Ein anderes Verfahren zum Festmachen von Petroleum wurde von A. Conrady [1]) angegeben, dasselbe besteht darin, dass man in dem Petroleum durch gelindes Erwärmen 10—30 % Aluminiumoleat löst. Letzteres stellt man dar, indem man eine Lösung von Aluminiumsulfat in eine Lösung von gewöhnlicher Hausseife giebt und den entstandenen Niederschlag trocknet. Das nach diesem Verfahren solidificirte Petroeum kann nach Conrady als Salbengrundlage Verwendung finden, auch ist es sehr geeignet, Schuhsohlen haltbar zu machen.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in rumänischen Petroleumsorten von G. Filiti [2]). Zur Bestimmung des Schwefels in rumänischen Petroleumsorten hat Verf. mit Vortheil den von Langbein angegebenen Weg eingeschlagen, nach dem durch Verbrennung von Saccharin in der calorimetrischen Bombe der gesammte Schwefel sich bei Gegenwart von Sauerstoff und ein wenig Wasser vollständig oxydirt. Dieses Verfahren gestattet eine 20 mal grössere Menge von Petroleum zur Bestimmung zu verwenden, als die Carius'sche Methode es ermöglicht und da die Reactionsproducte nur Spuren von Salpetersäure enthalten können, die Fällung des Schwefels durch Chlorbaryum direct vorzunehmen. Das Petroleum von Câmpina enthielt zwischen 0,202 und 0,245 % S, das Petroleum von Bustenari zwischen 0,118 und 0,193 %.

Petrolsäuren als Antiseptika. Durch eingehende Untersuchungen hat H. Charitschkow [3]) festgestellt, welchen Körpern der russischen Petroleumproducte die desinficirenden Eigenschaften zukommen. Er hat die Erdölrückstände, dann das Zersetzungsöl, welches bei der trockenen Destillation des Erdöltheers gewonnen wird und zuletzt die Erdölsäuren und deren verschiedene Salze (Erdölseifen) auf ihre desinficirende Eigenschaften hin bacteriologisch und durch Conservirungsversuche an Hölzern geprüft. Verfasser kam zu dem Resultat, dass von allen Petroleumproducten die Petrolsäuren und ihre Salze, von denen besonders das Kupfersalz hervorzuheben ist, hervorragende desinficirende Eigenschaften haben. 1 % freie Säure oder deren Salze sind genügend, um der Entwickelung der niedrigsten Organismen aller Art, wie Pilze, Bacterien u. s. w., vorzubeugen. Die Petrolsäuren befinden sich in den Petroleumdestillaten des russischen Erdöls in einer Menge von 1½ bis 2 %. Durch Raffinirung werden sie aus den Destillaten entfernt, da einerseits Schwefelsäure dieselben aufnimmt, andererseits Natronlauge mit ihnen Natronseife bildet. In Folge dessen sind Petrolsäuren sowohl in der Abfallsäure, wie Abfalllauge enthalten und können daraus in mehr oder weniger reiner Gestalt abgeschieden werden. Das Kupfersalz der Säuren kann direct durch Auflösen von Kupferspänen in denselben gebildet werden; die Petrolsäuren nehmen 43 % Kupfer auf. Die

1) Apoth. Ztg. 1899. 767.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21. 338—341.
3) Ztschr. f. anal. Chem. 1899, 737.

anderen Salze der Schwermetalle bereitet man durch Zersetzung der Erdölseifen mit den entsprechenden Metallsalzen. Die Salze der Schwermetalle, darunter vor Allem auch das Kupfersalz, sind sehr leicht löslich in Benzin, und in Folge dieser Löslichkeit sind dieselben ausgezeichnete Antiseptica und vor Allem zur Holzconservirung sehr geeignet. Durch geeignetes Verfahren lässt sich das Benzin bei der Conservirung wiedergewinnen, die Schwermetalle füllen die Structur des Holzes aus und die Festigkeit desselben wird wesentlich erhöht. Da die Kosten ausserordentlich niedrig sind, so dürfte dies Conservirungsverfahren mit Petrolsäuren und ihren Salzen in der Holztechnik speciell zum Conserviren der Eisenbahnschwellen eine grosse Zukunft haben.

Vaselinum (Paraffinum Petrolei molle). Hell & Co. in Troppau haben ihre Vaselinmarken neben solchen anderer Herkunft eingehend geprüft und dabei die Miehle'schen Anforderungen [1]) noch erweitert. Auf Geruch wurde bei gewöhnlicher Temperatur, beim Verreiben auf der Hand und beim Schmelzen im Wasserbade geprüft, der Schmelzpunkt im Capillarröhrchen (Steigen des Fettes ermittelt und die leichte Löslichkeit in Fetten, ätherischen Oelen, Benzin, Petroläther, Benzol, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff etc. festgestellt; in Eisessig, Alkohol, und Aceton waren die Vaselinsorten wenig und schwer löslich. Es wurden ferner beobachtet das Verhalten gegen Permanganat und gegen Schwefelsäure (75%ig und Monohydrat). Zu letzterer Probe brachte man 20 g Vaselin mit 10 cc Säure in ein Kölbchen, verschloss dieses und beliess es 20 Minuten lang unter häufigem Schütteln im kochendheissen Wasserbade; das Monohydrat liess nur das Vaselinum „albissimum" H & Co. unverändert. Auf wasserlösliche Verunreinigungen, wie Sulfate, Chloride, freie Säure oder Alkali, wurde geprüft, indem man je 30 g Vaselin und Wasser in einem Kölbchen während ½ Stunde unter häufigem Durchschütteln im heissen Wasserbade digerirte, nach dem Erstarren des Vaselins durch ein aschefreies Filter filtrirte und in 10 g Filtrat den Abdampfungsrückstand, in 5 cc Filtrat durch Zufügen je eines Tropfens Phenolphthaleïn- und $^1/_{10}$-Normalalkalilösung freies Alkali bezw. freie Säure ermittelte etc. Mit Nessler'schem Reagens zeigte die farblose wässerige Ausschüttelung aller Vaselinsorten eine schwache gelbliche Opalescenz, die aber anscheinlich nicht von einem Ammongehalte herrührte. Auf freie Säure wurde übrigens auch nach dem Miehleschen Verfahren geprüft. Calcium- und Aluminiumverbindungen, welche bei der Vaselinreinigung Verwendung finden, sind in einer heissen Ausschüttelung von 30 g Vaselin und 30 cc Normalsalzsäure nachweisbar. Um die Gegenwart von Fetten, Harzen, Harzölen etc., d. h. von verseifbaren Substanzen nachzuweisen, wurden wiederum 30 g Vaselin mit 30 cc alkoholischer farbloser Normalkalilauge im Kölbchen in bekannter Weise ½ Stunde auf dem Wasserbade behandelt, nach dem Er-

1) Apoth.-Ztg. 1898, 830.

kalten mit 1/2 Volum Wasser versetzt, dann der Alkohol verjagt, kalt filtrirt, auf 10 cc gebracht und mit Salzsäure übersättigt; es konnte nur ganz schwache Opalescenz wahrgenommen werden. Endlich wurde noch die Jodabsorption bestimmt, weil eine niedrige Jodzahl für besondere Reinheit und Güte des Vaselins spricht: In 20 cc Chloroform löst man 1 g Vaselin, versetzt mit 25 cc Hübl'scher Jod-Quecksilberchloridlösung (jedenfalls zweitägige Mischung), lässt drei Stunden in der üblichen Weise einwirken und titrirt alsdann mit Natriumthiosulfat zurück; ein blinder Versuch ist selbstredend nebenher auszuführen. Die Jodzahlen für Vaselinsorten von Hell & Co. schwankten zwischen 6,1 und 6,2, während Chesebrough-Vaselin 8,4 bis 8,9 ergab.

Vasothion. Ein dem Thilanil, dem Thiosapol, Thiosavonale und den Thiolen ähnliches, mehr als 10% Schwefel enthaltendes organisches Präparat stellt man durch Schwefelung des aus theilweise oxydirtem Vaselin bestehenden Vasogens dar. Die erhaltene, Vasothion genannte Schwefelverbindung des Vaselins soll entweder allein oder in Mischung mit Salben oder in Emulsion mit anderen Arzneikörpern, wie Jod, Jodoform, Kreosol und Kreolin, bei der Behandlung hartnäckiger Ausschläge, nässender Flechten und Ekzeme verwendet werden. D. R.-P. 101807. Fr. Rosé & Co., Aschaffenburg-Damm [1]).

Montanwachs aus bituminöser Braunkohle. Aus der grubenfeuchten Braunkohle wird durch Destillation in Schweelcylindern mit überhitztem Wasserdampfe oder aus der getrockneten Braunkohle durch Behandlung mit Extractionsmitteln, wie Benzin, das Bitumen gewonnen. Dieses wird in einer Destillationsblase auf 300° erhitzt. Durch Hindurchleiten von auf 250° überhitztem Wasserdampf und nachfolgende mehrfache Dampfdestillation wird das Bitumen in eine wachsgelbe krystallinische Substanz, das Montanwachs, umgewandelt. Es besteht aus zwei verschiedenen, deutlich charakterisirten Körpern, einer Säure und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff. D. R.-P. 101373. E. v. Bogen, Hamburg [2]).

Zur Untersuchung des Ceresins auf Zusatz von Paraffin dient nach den bestehenden zollamtlichen Vorschriften die Tropfpunktbestimmung, und zwar gilt Ceresin mit einem Tropfpunkt bei oder über 66° C. als lediglich aus Ozokerit hergestellt, während bei niedrigerem Tropfpunkt ein Paraffinzusatz angenommen wird. Der Tropfpunkt ist derjenige Wärmegrad, bei welchem ein an einem Glasstabe von 3 mm Stärke hängender Tropfen der zu prüfenden Masse bei langsamem Erwärmen in einem nicht luftdicht geschlossenen, 30 mm weiten, 250 mm hohen Reagensglase abfällt. Das Reagensglas wird zu 4/5 in Wasser eingetaucht, dessen Wärme in jeder Minute um 1° C. steigt. Neben dem Glasstab ist ein Thermometer so anzubringen, dass die Kugel in

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 253.
2) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 127.

gleicher Höhe mit dem Tropfen 30 mm vom Boden des Glases sich befindet. Die Grösse des Tropfens ist so zu bemessen, dass der Glasstab 10 mm tief in die geschmolzene Masse eingetaucht wird und die erstarrende Masse unter der ebenen Endfläche des Stabes nahezu eine Halbkugel bildet. Nach zahlreichen Beobachtungen Holdes[1]) giebt es aber zahlreiche Mischungen von Ceresin und Paraffinen mit beliebigen Tropfpunkten bis weit über 66° C. Auch in dem Apparate sind noch Fehlerquellen vorhanden, z. B. die nicht absolut gleiche Substanzmenge, die Dicke der Thermometerkugel und die ungleiche Entfernung derselben von der Gefässwand.

Herstellung einer wachsartigen Masse aus Paraffinen und Harzen. Mischungen von Paraffin oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen werden auf ca. 90° erhitzt, sodann wird durch die geschmolzene Masse so lange atmosphärische Luft gepresst, bis eine Ausscheidung von unlöslichem Harz nicht mehr stattfindet und die Masse einen eigenartigen süsslichen Geruch angenommen hat. Man erhält dadurch eine unveränderliche, plastische, knetbare Masse von wachsartigem Aussehen. D. R.-P. 101222 für E. Schliemann, Hamburg[2]).

W. Markownikoff[3]) studirte die *Einwirkung von Salpeterschwefelsäuremischung und Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe.* Als Grenzkohlenwasserstoffe sind die Paraffine, Naphthene und Polynaphthene zu verstehen, denen die Eigenschaft fehlt, directe Verbindungen einzugehen. Die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe C_nH_{2n+2} werden gewöhnlich als Substanzen charakterisirt, die sehr beständig gegen verschiedene stark wirkende Reagentien mit Ausnahme der Halogene sind, und als Beispiel dieser Indifferenz führt man ihre angebliche Unveränderlichkeit mit rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur an. Der Verf. kommt jedoch aus seinen Versuchen mit Salpetersäure und mit Salpeterschwefelsäuremischung, die als Nitroschwefelsäure $SO_2<^{OH}_{ONO_2}$, gelöst in überschüssiger Schwefelsäure, zu betrachten ist, zu folgenden Ergebnissen: Die Einwirkung starker Salpetersäure auf die Paraffine mit tertiärem Wasserstoff fängt schon einige Grade über 0° an und wird bald, wenn man nicht abkühlt, sehr stürmisch. — Die normalen Paraffine werden bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam angegriffen. Die Reaction wird durch Erhitzen bedeutend erleichtert und hauptsächlich auf die Kohlenstoffatome mit secundären Wasserstoffatomen gerichtet. Die quaternären Paraffine werden bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber leichter als die normalen angegriffen, und beim Vorhandensein von secundären Wasserstoffatomen wird die nitrirende oder oxydirende Wirkung der Salpetersäure hauptsächlich auf dieselben gerichtet. Die Einwirkung der Nitro-

1) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 273. 2) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 113.
3) Journ. pract. Chem. 1899, 556.

schwefelsäure ist überhaupt bedeutend mässiger und alle Paraffine können damit sogar etwas erwärmt werden, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden. Als Oxydationsproducte entstehen mit Salpetersäure hauptsächlich Kohlensäure und Fettsäuren, deren Zusammensetzung gemäss der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe variirt. In untergeordneten Mengen bilden sich auch zweibasische Säuren und in kleinen Mengen noch Nitrosäuren und Polynitrokohlenwasserstoffe. Das Verhalten der Naphthene zu Nitroschwefelsäure und starker Salpetersäure ist vollständig dem der Paraffine ähnlich.

Die elektrolytische Darstellung des Chloroforms. V. Lucchini[1]) berichtete über folgende von L. Zambellati in Mailand zur Darstellung des Chloroforms vorgeschlagene und in der elektrotechnischen Ausstellung in Como angewendete Methode. In einem bleiernen Destillirapparat, dessen Inhalt durch ein vom Wasserdampf durchströmtes Rohr erwärmt und mittelst eines mit Kohlenschaufeln versehenen und als Anode fungirenden Schüttelapparates in Bewegung gesetzt werden kann, wird eine 20 %ige Kochsalzlösung eingeführt und ein elektrischer Strom von 5—6 A. hindurchgehen gelassen; wenn die Temperatur 100° C. erreicht hat, lässt man durch den Boden auch Aceton eintreten. Das Chloroform bildet sich, indem durch den elektrischen Strom aus der Kochsalzlösung freies Chlor und Natriumhydrat entstehen; durch das Chlor wird Aceton in Trichloraceton verwandelt und dieses endlich durch das Alkalihydrat in Natriumacetat und Chloroform zersetzt: $CH_3 . CO . CCl_3 + NaOH = CH_3 . CO . ONa + CHCl_3$. Das sich bildende Chloroform wird durch ein Kühlrohr aus der Blase in eine Vorlage geleitet. Das in Como ausgestellte, beim Brande der Ausstellung zerstörte Modell konnte eine Kraft von 6 elektr. P.-S. verbrauchen. Während aus 100 Theilen Aceton eine theoretische Ausbeute von 210 berechnet wird, erreichte dieselbe bisher nur 180.

Ueber den Nachweis des Jodoforms in wässrigen Flüssigkeiten. An Stelle der Lustgarten'schen Reaction, welche zwar den grossen Vortheil hat, auch bei Anwesenheit von Jodalkali zum Ziele zu führen, dafür aber auch sehr umständlich ist und nicht in allen Fällen gelingt, bedient sich L. v. Stubenrauch[2]) eines neuen Verfahrens, welches auf dem Verhalten des Jodoforms zu Salpetersäure bestimmter Concentration beruht. Versetzt man 1 bis 2 cc einer wässerigen Jodoformlösung mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure und etwas Stärkekleister, so tritt keine Blaufärbung auf, während die Flüssigkeit nach vorhergehendem Erhitzen mit Zinkstaub und 1 Tropfen Eisessig auf Zusatz von 1 Tropfen rauchender Salpetersäure und Stärkekleister sofort blau wird. Zeigt sich also in wässrigen Flüssigkeiten nach Zusatz von 1 Tropfen rauchender Salpetersäure und Stärkekleister direct keine

1) L'Electricità 1899, S. 664; durch Chem. Rep. 1899, S. 336.
2) Ztschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genussm. 1898, S. 737.



Blaufärbung, sondern erst nach erfolgter Reduction, so ist die Anwesenheit von Jodoform erwiesen. Tritt die Blaufärbung hingegen schon vor der Reduction ein, so kann Jodkali, Jodwasserstoff oder eine leicht zerlegbare wasserlösliche organische Jodverbindung zugegen sein. Im letzteren Falle vergleicht man die Intensität der Blaufärbung vor und nach der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig. Eine Zunahme der Färbung deutet auf Jodoform. Bei Anwesenheit von viel Jodalkali etc. neben Jodoform versagt die Methode.

Zur Darstellung von Fluoroform, welches als Mittel gegen Tuberkulose Anwendung finden soll, werden je 1 kg Jodoform und Fluorsilber innig mit Sand gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt. Bei ca. 40° beginnt die Reaction und schreitet ganz allmählich bis zum Ende weiter, ohne durch weitere Wärmezufuhr unterstützt zu werden. Das frei werdende Fluoroform wird durch eine Flasche mit Alkohol geleitet und dadurch von Jodoformgeruch und sonstigen Jodverbindungen gereinigt und in ein mit Kupferchlorür gefülltes zweites Waschgefäss geleitet, um es von möglicherweise anhaftendem Kohlenoxyd zu befreien. Aus diesem tritt das Fluoroformgas ($CHFl_3$) chemisch rein aus und wird über Wasser aufgefangen. Das Verfahren ist der Firma Valentiner & Schwarz[1]) in Leipzig-Plagwitz patentirt worden.

Ueber Kakodylsäurepräparate, ihre Anwendung und Eigenschaften hielt Armand Gautier[2]) einen Vortrag in der „Académie de médecine". Die Anwendung der Kakodylsäure geschieht in Form ihres neutralen Natrium- oder Calciumsalzes in täglichen Dosen, welche zwischen 0,05 g bis 0,15 g auf Kakodylsäure berechnet) schwanken können. Die beste Anwendungsweise ist die subcutane, da hierbei niemals die unangenehmen Erscheinungen, welche bei der Darreichung per os oder per rectum auftreten, beobachtet wurden. Der Magen wird nicht angegriffen, es tritt keine Albuminurie auf und vor allem macht sich nicht der unangenehme Geruch des Athems nach Kakodyloxyd $[As(CH_3)_2]_2O$ bemerkbar, welcher bei der Reduction der Kakodylsäure $As(CH_3)_2O_2H$ entsteht. In Fällen, wo subcutane Injectionen nicht ausführbar sind, ist die Darreichung per rectum immerhin der Anwendung per os vorzuziehen. Bezüglich der Eigenschaften und Reinheit der Kakodylsäure und ihrer Präparate ist folgendes zu beachten: 1. Die reine Kakodylsäure bildet weisse, geruchlose Krystalle, welche einen kaum säuerlichen Geschmack besitzen. 2. In reinem Zustande erfordern 100 Theile trockner Kakodylsäure genau 28,99 Theile Aetznatron zur Sättigung. 3. Die Kakodylsäure, sowie die Kakodylate dürfen mit Kalkwasser, welches mit Barytwasser vermischt ist, keinen Niederschlag geben (Abwesenheit von Oxalaten, Arseniten und Arsenaten). 4. Natriumkakodylat darf mit Silbernitrat keinen Niederschlag, höchstens eine schwache Trübung (von einer Spur Chlor herrührend) geben. 5. Es darf mit Mag-

1) Pharm. C.-H. 1899, No. 30. 2) Les Nouv. Remèdes.

nesiamixtur in der Lösung des Natriumkakodylats kein Niederschlag entstehen. Zur medicinischen Anwendung kann man von der Säure ausgehen, indem man die Säure (5 g : 100 g) mit Aetznatron unter Zusatz einer Spur Phenolphthaleïn neutralisirt, einfacher ist jedoch die Anwendung folgender Lösung: Natr. kakodylic. pur. 6,4, Acid. carbolic. gtts. X, Aqu. destillat. 100,0. Man erhält die Mischung einige Zeit im Kochen, ergänzt das verdampfte Wasser auf 100 cc und bewahrt die Lösung in sterilisirten Flaschen auf. 1 cc davon enthält 0,05 g Kakodylsäure.

Ein *flüssiges Acetylendijodid* $C_2H_2J_2$ erhielt Edw. H. Keiser[1]) neben dem bekannten festen Acetylendijodid, indem er in geschmolzenes, auf 150—160° erhitztes Jod trockenes Acetylengas leitete. Beide Dijodide liessen sich durch 50 %igen Alkohol trennen, welcher nur die flüssige Verbindung löst. Letztere ist ein schweres, farbloses bei —21° erstarrendes Oel, das sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt. Wässrige Jodwasserstoffsäure verwandelt das Dijodid in der Kälte langsam, beim Erwärmen schneller in die feste Modification. Das feste und das flüssige Acetylendijodid sind, analog der Fumar- und der Maleïnsäure als Raumisomere aufzufassen.

b. Einsäuerige Alkohole, Aether und Substitute derselben.

Eine einfache Farbenreaction auf Methylalkohol wird von S. P. Mulliken und H. Scudder[2]) beschrieben. Man windet einen möglichst blanken Kupferdraht um einen Bleistift, um eine ungefähr 2 cm lange Spirale zu bilden. Durch Erhitzen in der oberen Flamme des Bunsenbrenners wird die Kupferspirale oberflächlich oxydirt und noch rothglühend in 3 cc der zu prüfenden alkoholischen Flüssigkeit, welche sich in einem Reagensglase befindet, eingetragen. Der vorhandene Methylalkohol wird hierbei in Formaldehyd verwandelt. Es empfiehlt sich, die Operation ein- oder mehrere Male zu wiederholen, zumal in Fällen, wo nur geringe Mengen von Methylalkohol vorhanden sind. Das Reagensglas ist mittelst Wasser zu kühlen. Hochgradiger Alkohol wird vor Ausführung der Oxydation mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser verdünnt. Fügt man nun zu der Flüssigkeit einen Tropfen einer 0,5 %igen Resorcinlösung hinzu und schichtet die Mischung vorsichtig über Schwefelsäure, welche sich in einer Menge von wenigen cc in einem anderen Reagensglase befindet, so entsteht bei Gegenwart von Formaldehyd an der Berührungsfläche eine rein rosenrothe Zone. Innerhalb und über der Zone macht sich ein weisses oder fleischfarbiges Coagulum bemerkbar, welches nach längerem Stehen sich in purpurrothen Flocken an der Ober-

1) Amer. chem. Journ. 1899, S. 261; Chem. Centralbl. 1899, 1, 966.
2) Amer. chem. Journ. 21, 266.

fläche der Flüssigkeit ansammelt. Die Reaction lässt sich innerhalb 5 Minuten ausführen und soll absolut zuverlässig sein. Als Hauptsache ist zu beobachten, dass der Resorcinzusatz auf ein Minimum beschränkt wird.

Zum Trillat'schen Nachweis von Methylalkohol in Aethylalkohol empfiehlt J. Wolf[1]) nachstehende Arbeitsweise: 15 g gepulvertes Kaliumdichromat werden in 130 cc Wasser gelöst und 70 cc 20 %iger Schwefelsäure und 10 cc des zu prüfenden Alkohols zugesetzt. Nach 20 Minuten langem Stehen wird das Gemisch der Destillation unterworfen, wobei die ersten 25 cc des Destillats entfernt, und dann 100 cc aufgefangen werden. Von diesen werden 50 cc in einem Stöpselglase mit 1 cc Dimethylanilin und der entsprechenden Menge Essigsäure bei 15—18 ° C. condensirt. Nach 24 Stunden wird das Product in einen Kolben übergeführt, Bimsstein, Phenolphthaleïn und rasch 33 cc Sodalösung (160 g kryst. Soda im l) zugesetzt und mit dem Sodazusatz fortgefahren, bis Rothfärbung eintritt. Dann werden 30 cc abdestillirt, um das Dimethylanilin zu verjagen, und zum Rückstande 25 cc Wasser, 1 cc Essigsäure und Bleiperoxyd zugegeben. Auf diese Weise kann man 1 Theil Methylalkohol in 1000 Theilen Alkohol nachweisen; bei kleineren Mengen müssen 100 cc Alkohol in einem Colonnenapparat destillirt und die ersten 10 cc Destillat weiter geprüft werden.

Ueber die Synthese des Alkohols; von Berthelot[2]). In einigen Lehrbüchern findet sich die Angabe, dass Hennel im Jahre 1828 eine Synthese des Alkohols ausgeführt habe. Diese Angabe beruht aber, wie Verf. ausführt, auf einem Irrthum, da Hennel weder eine Analyse des von ihm aus dem Einwirkungsproduct von Aethylen und Schwefelsäure dargestellten Kaliumsalzes ausgeführt, noch die Regenerirung des Alkohols aus diesem Salz je versucht habe. Er behauptete ohne weiteres, dass dieses Salz dieselben Eigenschaften besitze, wie jenes, das man bereits früher aus Alkohol erhalten habe. Uebrigens habe weder Liebig in seinen Schriften, noch Berzelius oder Gerhardt in ihren Lehrbüchern die Hennelsche Arbeit erwähnt. Dagegen hat Verf. zuerst die Regeneration des Alkohols aus dem Einwirkungsproduct der Schwefelsäure auf Aethylen und durch den Aufbau des Acetylens aus Wasserstoff und Kohlenstoff die Ueberführung des Acetylens in Aethylen eine vollständige Synthese des Alkohols aus den Elementen ausgeführt.

Weingeist-Verdünnungs-Tabelle. Die bekannten Tabellen zur Herstellung von 90 %igen Weingeist aus stärkerem gehen von gewissem Procentgehalt aus. Wilkening[3]) hat eine Tabelle berechnet, welche von dem specifischen Gewichte ausgeht und desshalb für die Praxis sehr nützlich sein wird. Die veröffentlichte Tabelle lautet folgendermaassen:

1) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 256.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3). 21. 362—363.
3) Pharm. Ztg. 1899, 75.

Specifisches Gewicht bei 15 ° C.	1 kg 90%iger Spiritus wird gemischt aus	
	Spiritus g	Wasser g
0,8070	894,6	105,4
0,8075	896,2	103,8
0,8080	897,8	102,2
0,80833	898,88	101,12
0,8085	899,4	100,6
0,8090	901,05	98,95
0,8095	902,65	97,35
0,8100	904,3	95,7
0,8105	905,95	94,05
0,8110	907,6	92,4
0,8115	909,3	90,7
0,8120	911,0	89,0
0,8125	912,75	87,25
0.8130	914,5	85,5
0,8135	916,3	83,7
0,8140	918,1	81,9
0,8145	919,9	80,1
0,8150	921,7	78,3
0,8155	923,5	76,5
0,8160	925,3	74,7
0,8165	927,13	72,87
0,8170	928.95	71,05
0,8175	930,8	69,2
0,8180	932,6	67,4
0,8185	934,4	65,6

Für die *Denaturirung von Alkohol* ist bekanntlich neuerdings mehrfach das Methyläthylketon bezw. das letzteres enthaltende Acetonöl empfohlen worden, dessen Trennung von dem Aethylalkohol schwierig sein soll. Demgegenüber weist R. Duchemin[1] darauf hin, dass das Acetonöl aus dem Alkohol leicht entfernbar ist, wenn man denselben unter Wasserkühlung mit Kalkmilch und Chlorkalk mischt, nach einigen Stunden filtrirt und dann rectificirt. Hierbei findet Oxydation des Ketons zu Chloroform statt, das durch die Rectification von dem Spiritus getrennt wird: $2\,CH_3 . CO . CH_3 + 6Cl_2 + 4\,CaO = 2\,CHCl_3 + Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O$. Der erhaltene Alkohol ist frei von Geruch und Geschmack. Auch durch Elektrolyse kann das Methylketon zersetzt werden. Demgegenüber machen A. und P. Buisine[2]) geltend, dass der nach Duchemin's Angabe behandelte denaturirte Alkohol keineswegs rein ist, sondern unangenehm schmeckt und stets Chlorverbindungen enthält, die mittelst der Kupferoxydprobe in der Flamme leicht nachweisbar sind. Auch ist die Renaturirung practisch nicht leicht ausführbar. Nach A. und P. Buisine verdient

1) Bull. Soc. chim. 21, 314.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1899, 419.

das Acetonöl als Denaturirungsmittel gegenüber dem Holzgeist den Vorzug, dass es billiger ist und man aus damit denaturirtem Spiritus ein für die Likörfabrikation brauchbares Product nicht gewinnen kann.

Bestimmung von Alkohol und Aether in Gegenwart von Petroleumäther. Man schüttelt zur Bestimmung des Alkohols nach H. Droop-Richmond[1]) 20 cc des Gemisches mit 25 cc eines mit Aether gesättigten Wassers und bestimmt das Volumen A der Aetherschicht. Nach Ablaufen des Wassers wird das Schütteln mit 25 cc äthergesättigten Wassers wiederholt und das Volumen B der Aetherschicht bestimmt. Dann ist das Volumen des vorhandenen Aethers und Petroläthers 2 A—B und der Volumprocentgehalt des Alkohols (20 + B — 2 A) . 5. Zur Bestimmung des Petroleumäthers benutzt man ein abgekühltes Gemisch von 20 cc 90 %iger Schwefelsäure und 20 cc Eisessig. Man nimmt 10 cc der zu untersuchenden Mischung und setzt in kleinen Mengen von der Eisessigschwefelsäure zu, und schüttelt jedesmal kräftig durch. Nach der Trennung der Schichten bestimmt man das Volumen des Petroläthers.

Verbindungen des Kohlendioxydes mit Wasser, Aethyläther und Alkoholen stellten Hempel und Seidel[2]) dar. Bei einer Abkühlung auf — 79° verbindet sich festes CO_2 mit Wasser zu einer kryst. Verbindung $CO_2 + 8H_2O$, unter andern Verhältnissen wurde $CO_2 + 9H_2O$ erhalten. Die Verbindungen schmelzen unter einem Drucke von 43 at bei 8° und zersetzen sich schnell unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke bei — 2°. Bringt man festes CO_2 in wasserhaltigen Aether, so erhält man kryst. Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung von CO_2, $(C_2H_5)_2O$ und H_2O. Beim Zusammenbringen der Alkohole mit flüssigem CO_2 im Molekularverhältnisse traten sehr starke Volumkontractionen auf. Es wurden so Monomethylkohlensäureester, Monoäthyl-, Monoamylkohlensäureester etc. erhalten, die bei niederen Temperaturen erstarren und bei je einigen Graden höher schmelzen.

Alcohol amylicus purissimus pro analysi. Wie schon L. v. Udrànsky vor 10 Jahren nachgewiesen hat, enthält der gewöhnliche Amylalkohol verschiedene Verunreinigungen, von denen besonders das Furfurol in Betracht kommt, da es an der Verfärbung und Verharzung des käuflichen Productes hauptsächlich betheiligt ist. v. Udrànsky hat auch Mittel und Wege angegeben, einen gänzlich furfurolfreien Amylalkohol herzustellen, der namentlich für gerichtliche Untersuchungen auf Alkaloïde und bei Isolirung von Ptomaïnen, sowie bei allen analytischen Arbeiten verwandt werden soll. Ein derartiges Product färbt sich beim Vermischen mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure nur schwach bernsteingelb und diese Mischung zeigt, selbst nach längerem Stehen, unter geringerem Nachdunkeln nur eine etwas

---

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 246.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1898, 31, 2997.

ausgesprochenere bernsteingelbe Färbung. Die Firma E. Merck liefert jetzt ein derartiges Präparat, welches allen von v. Udrànsky gestellten Ansprüchen genügt [1]).

Zur Prüfung von Aether bemerken Gehe & Co. [2]): Das specifische Gewicht des Aethers 0,720 ist, wie die Erfahrung gelehrt hat, kein constantes, sobald sich der Aether in angebrochenen Flaschen befindet. Durch Anziehung von Feuchtigkeit steigt es in der Regel bald auf 0,721; man sollte desshalb diesen geringen Spielraum, der Praxis Rechnung tragend, zulassen. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Kaliumjodidprobe, die ein längere Zeit im Anbruch befindlicher Aether meistentheils nicht hält.

Bei Versuchen über die *Einwirkung von flüssigem Jodwasserstoff auf Aethyläther* machten F. G. Cottrell und Ravone Rogers [3]) die Beobachtung, dass zwischen den genannten Körpern eine heftig verlaufende Reaction stattfindet, auch wenn sie bei niedriger Temperatur zusammengebracht werden. Beim Vermischen des Aethers mit Jodwasserstoffsäure, welche mittelst fester Kohlensäure zum Erstarren gebracht war, trat eine Temperaturerhöhung von — 55° C. auf + 40—50° C. ein. Das Reactionsproduct, welches nach dem Ausschütteln der überschüssigen Säure mit Wasser durch Destillation rein erhalten wurde, zeigte die Eigenschaften von Jodäthyl. Die Ausbeute betrug 94 % der theoretisch zu erwartenden Menge. Die Reaction verläuft demnach im Sinne der folgenden Gleichung: $(C_2H_5)_2O + 2HJ = 2C_2H_5J + H_2O$.

Zur Darstellung gemischter Aether aus den Alkoholen bei der Einwirkung von Schwefelsäure gelang es Norton und Prescott nicht, Methylamyläther $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ darzustellen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Methyl- und Amylalkohol. Nach Angabe dieser Autoren sollten sich auf diese Weise gemischte Aether nur so lange bilden, als der eine der Alkohole in seinem Kohlenstoffgehalte C_3 nicht überschreite. A. H. Peter [4]) hat jedoch jetzt Aethylamyläther $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ dargestellt, indem er das mit der nötigen Menge Schwefelsäure versetzte Gemisch von Amylalkohol und Aethylalkohol auf 135—140° erhitzte. Die Destillation begann bei 120°. Das Destillat wurde gewaschen und über Kaliumhydroxyd rectificirt. Die Fraction von 81—130° enthält Aethylamyläther, Amylalkohol und Diamyläther. Der Aethylamyläther lässt sich durch Fractionirung rein erhalten, siedet dann scharf bei 112° und hat das spec. Gewicht 0,761 bei 18°.

Borsäuretriäthylester. Ueber die Eigenschaften dieser schon früher dargestellten Verbindung war bislang nur wenig bekannt, da infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit durch Wasser, die Ver-

1) Bericht von E. Merck 1899, Januar. 2) Handelsber. 1899, April.
3) Americ. Chem. Journ. 1899, S. 64.
4) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899, 32, 1418.

wendung aller wässrigen Reagentien bei ihrer Untersuchung ausgeschlossen erscheint. Nach Beobachtung von Copaux [1]) zeigt sie das Bestreben, durch Abspaltung von Aethyloxyd in den Borsäuremonomethylester überzugehen; mit Chlor bildet sie ein Substitutionsproduct, aus welchem bei der Verseifung Trichloräther entsteht. Bei Behandlung des Borsäuretriäthylesters mit Natriumalkoholat resultirt eine beständige Verbindung, welcher Verf. die Formel: $Na{-}B{\equiv}(OC_2H_5)_4$ zuschreibt, und deren Existenz er als den ersten exacten Beweis für die bislang nur vermuthete Fünf-Werthigkeit des Bors ansieht. Diese letztere Auffassung des Verf. wird von Frankland [2]) als unrichtig bezeichnet, da schon die früher bekannten Methyl- und Aethylderivate der Borsäure eine Fünf-Werthigkeit des Bors wahrscheinlich machen, ein absoluter Beweis sich aber ebensowenig wie aus ihnen aus der neuen, von Copaux dargestellten Verbindung erbringen lässt, weil alle diese Derivate im Dampfzustande völlig dissociirt sind, so dass eine Dampfdichtebestimmung unmöglich wird. Ueberdies hält Verf. wegen der hohen Resistenz der Verbindung gegen Jodäthyl bei 140° C. die von Copaux aufgestellte Formel für falsch und giebt der folgenden den Vorzug: $\begin{matrix} NaO \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!B{\equiv}(OC_2H_5)_3$.

Darstellung von Spiritus Aetheris nitrosi ohne Destillation. W. L. Scoville [3]) giebt ein Verfahren zur Darstellung von Spirit. Aetheris nitrosi an, bei welchem die sonst erforderliche Destillation umgangen wird. Man löst 77 g Natriumnitrit in 115 cc Wasser, setzt 75 cc Alkohol hinzu und stellt das in einer Flasche von 500 cc Inhalt befindliche Gemisch in Eiswasser. Hierauf lässt man tropfenweise 30 cc Schwefelsäure, welche vorher mit 100 cc verdünnt ist, zufliessen. Nach Beendigung der Reaction trennt man die beiden Flüssigkeitsschichten. Die Aethermischung bringt man in einen Scheidetrichter, schüttelt dieselbe zweimal mit je 10 cc Eiswasser aus, worin man 10 % Natriumcarbonat gelöst hat und bringt dann den Aether nach der Trennung von der wässerigen Lösung in eine trockene Flasche, welche zur Entfernung der letzten Spuren von Wasser 3 g trocknen Kaliumcarbonats enthält. Man giesst die klare Flüssigkeit ab und verdünnt sie zur Herstellung des officinellen „Salpetergeistes" mit der zweiundzwanzigfachen Gewichtsmenge Alkohol.

Ebenfalls ohne Destillation lässt sich Aethylnitrit nach einem Verfahren von Henderson [4]) darstellen. Derselbe hat zu diesem Zwecke einen besonderen Apparat construirt.

Ueber eine Verfälschung von Spiritus Aetheris nitrosi berichtete W. F. Lowe [5]). Das betreffende Präparat zeigte bei 15,5° C. das specifische Gewicht 0,9073 und enthielt 1,12 % Kaliumnitrat.

Kohlenoxydamylnitrit. Zur Verhinderung der Methaemoglo-

---

1) Mon. Scientif. 1899, 69. 2) ebenda 73. 3) Mass. Phar. Ass. Proc. 4) Pharm. Journ. Pharm. Ztg. 1899 (Abbildg.)
5) The Analyst 1899, S. 87.

binbildung im Blute und der gestörten Herzthätigkeit, welche Erscheinungen der Gebrauch von reinem Amylnitrit im Gefolge hat, lässt F. Winkler[1]) das letztere bis zu einem bestimmten Grade mit Kohlenoxyd sättigen. An sich selbst vorgenommene Einathmung des carbonisirten Amylnitrites wurde ohne unangenehme Nebenerscheinungen und üble Folgen vertragen, reines Amylnitrit erzeugte wie gewöhnlich heftige Kopfschmerzen. Das Kohlenoxydamylnitrit, nach Winkler's Angabe dargestellt, kann durch E. Merck in Darmstadt bezogen werden.

c. Dreisäuerige Alkohole.

Glycerin. A. C. Langmuir[2]) empfiehlt zum Nachweis von Arsen die Gutzeit'sche Probe mit der Abänderung, dass das Reagensglas an Stelle des Silbernitratpapiers mit einem Korke verschlossen werden soll, in welchem ein mit Quecksilberchloridlösung befeuchteter Fliesspapierstreifen eingeklemmt ist; zur Probe selbst werden 2 cc Glycerin verwendet.

Zum qualitativen Nachweis von Glycerin in Substanzen empfiehlt L. Grünhut[3]) die Ueberführung desselben in Acroleïn. Die zu prüfende Substanz wird mit der doppelten Menge gepulverten Kaliumbisulfat gemischt, erhitzt und die entweichenden Dämpfe in einer gekühlten Vorlage verdichtet. Der Geruch von Acroleïn ist beweisend. Man kann dasselbe auch chemisch mit einigen Tropfen einer Lösung von 3 g Silbernitrat in 30 g Ammoniak sp. Gew. 0,923, der man zuvor eine Auflösung von 3 g Aetznatron in 30 g Wasser zugesetzt hat, beweisen. Bei Anwesenheit von Acroleïn zeigt sich eine Spiegelbildung.

Ueber die Glycerophosphorsäure von J. Cavalier und Pouget[4]). Die Erdalkalisalze der Glycerinphosphorsäure sind in der Hitze bedeutend weniger löslich, als in der Kälte. 100 g einer wässerigen Lösung des glycerinphosphorsauren Calciums enthalten bei

16	36	51	77	86	100°
7,9	4,4	2,3	1,3	1,25	1,15 g Salz.

Eine kalt gesättigte Lösung scheidet also beim Sieden den grössten Theil (7/8) des Salzes wieder aus. Erfolgt die Abscheidung langsam aus einer nicht zu concentrirten Lösung, so fällt das Salz krystallinisch aus und kann auf diese Weise gereinigt werden. — Das glycerinphosphorsaure Baryum verhält sich wesentlich anders. Seine wässerigen Lösungen werden durch die Hitze sehr leicht zersetzt. In der Kälte lösen 100 g Wasser 4,5 g Salz, von denen sie beim Sieden nur 1,5 g, obendrein in theilweise zersetztem

1) Zeitschr. f. klin. Med., durch Pharm. Centralb. 1899.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, S. 285. 3) Zeitschr. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, S. 806. 4) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 21, 364–66.

Zustand, wieder ausscheiden. — Die Titration eines Gemisches von Glycerinphosphorsäure und Phosphorsäure lässt sich nach der von Cavalier zur volumetrischen Bestimmung der sauren Phosphorsäureäther in Gegenwart von Phosphorsäure angegebenen Methode ausführen. Man titrirt die Mischung mit Barytwasser zuerst in der Kälte bei Gegenwart von Methylorange als Indicator, dann in der Hitze bei Gegenwart von Phenolphthaleïn. Hierbei scheidet sich das Dibaryumphosphat als unlöslicher, krystallinischer Niederschlag ab, während bei genügender Verdünnung das glycerinphosphorsaure Baryum in Lösung bleibt. Die Versuche zur Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Glycerinphosphorsäure durch Wasser von 88° ergaben, dass diese Säure weniger beständig ist, als die Monoäthylphosphorsäure, hingegen die gleiche Beständigkeit, wie die Monomethyl- und Monoallylphosphorsäure besitzt.

Die Glycerophosphate des Handels. Das in der Therapie verwandte Glycerophosphat des Handels ist in der Regel ein Kalksalz von der Zusammensetzung $PO_3Ca . OC_3H_5(OH)_2$ und reagirt auf Lackmus alkalisch, auf Phenolphtaleïn neutral. Es löst sich nach M. Guédras[1]) etwa 4 : 100 in Wasser mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes von $(PO_4)_2Ca_3$ und wird durch Erhitzen der wässrigen Lösung gefällt. Kochender Alkohol entzieht dem Handelsproduct meist etwas Glycerin und Phosphorsäure. Die Bestimmung der Phosphorsäure geschieht nach Zerstörung der organischen Substanz mit rauchender HNO_3 im Rohr bei 175°.

Fabrikmässige Darstellung des Calciumglycerophosphats nach M. Guédras[1]). Man erhitzt im Emaillekessel während 40 Stunden 150 kg Phosphorsäure von 60° Bé. (66 % P_2O_5) und 180 kg Glycerin von 28° Bé. (94 % $C_3H_8O_3$) zuerst 1 Tag auf 150°, dann 3 Tage auf 115—125°. Nun wird mit 2 Vol. Wasser verdünnt, mit Thierkohle entfärbt und mit $CaCO_3$ und zuletzt mit Kalkmilch neutralisirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird im Vacuum eingeengt, mit Alkohol gefällt und gewaschen. Ausbeute etwa 33 kg. Die Rückstände von Tricalciumphosphat werden wieder mit H_2SO_4 zerlegt. Auf 15 kg Waare kommen 2 Arbeitstage und etwa 300 kg Steinkohle. Natrium- und Kaliumglycerophosphat bilden sirupöse Flüssigkeiten und werden durch Umsetzung des Ca-Salzes mit Na_2CO_3, resp. K_2CO_3 erhalten. Das Magnesiumsalz bildet ein Pulver von ähnlichen Eigenschaften, wie das Ca-Salz. Das Eisensalz bildet goldglänzende Blättchen. Es wird durch Digeriren von roher Glycerinphosphorsäure mit Fe-Staub unter 60° erhalten. Das Chininglycerophosphat, das als Ersatz für Chininsulfat eine Zukunft zu haben scheint, hat nach Guédras die Zusammensetzung $PO\begin{cases}OC_3H_7O_2\\ [OH . C_{20}H_{24}N_2O_2]_2\end{cases} + 4H_2O$. Es ist wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und enthält 72,64 % Chinin.

1) Monit. scient.; d. Chem. Centralbl. 1899, II, 626.

d. Thioalkohole und deren Derivate.

Die Löslichkeit von Trional in Mandelöl und Paraldehyd haben Pouchet und Brissemoret [1]) untersucht. Sie fanden, dass sich Trional beim Erwärmen in 20 Theilen Mandelöl leicht löst, wodurch seine Anwendung in Form von Emulsionen, Suppositorien und dergl. möglich erscheint. Ebenso löst es sich in 3 Theilen Paraldehyd und bildet mit diesem eine Mischung, welche stärker hypnotisch wirkt als die einzelnen Komponenten.

Amidosulfonal. (Amidoacetonaethyldisulfon) entsteht durch Oxydation des Phthalimidoacetonaethylmercaptols zu Phthalimidosulfonal und Spaltung des letzteren durch Säuren in Phthalsäure und Amidosulfonal. Amidosulfonal besitzt den S.-P. 96—97°, krystallisirt in hellgelben Prismen und ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Ligroïn; dasselbe soll therapeutische Anwendung finden. (D. R.-P. Dr. Theod. Posener, Greifswald.)

e. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$, Aldehyde und Ketone.

Die Prüfung der Eisessigsäure ist nach Alcock [2]) nothwendig noch auf ihre Mischbarkeit mit Terpentinöl auszudehnen, weil diese Eigenschaft schnell und ziemlich sicher einen Schluss dahin gestattet, ob hochprocentige Essigsäure vorliegt oder nicht. Das Acid. acetic. glaciale soll sich mit dem gleichen Volumen Terpentinöl klar mischen. Dieser einfache Versuch soll in Fällen, wo es nicht auf die genaue Feststellung des Procentgehaltes ankommt, genügen, die Identität der Eisessigsäure festzustellen.

Ueber die quantitative Bestimmung der Essigsäure in den essigsauren Salzen des Handels und Trennung von Essigsäure, Propionsäure, Butter- und Ameisensäure hat K. R. Haberland [3]) nähere Untersuchungen angestellt. Zur quantitativen Bestimmung der Essigsäure verglich er die von R. Fresenius angegebene Methode mit einer noch nicht veröffentlichten des Vereins für chem. Industrie in Mombach, die darin besteht, dass man 10 g des fein zerriebenen ungetrockneten, essigsauren Kalkes in einem Kölbchen von 300 cc mit 50 cc Wasser und 11 cc Salzsäure vom spec. Gew. 1,124 übergiesst, und mit vorgelegtem Kühler bis zur Sirupconsistenz abdestillirt, nochmals 50—60 cc Wasser zugesetzt und zur Trockne destillirt. Das Destillat fängt man in einem 250 cc Kolben auf und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Hierin bestimmt man in 50 cc die Gesammtsäure mit Normalnatronlauge und Phenolphthaleïn; zu 25 cc setzt man in einem 100 cc Kölbchen 15 cc reine Salpetersäure und überschüssige

1) Rép. de Pharm. 1899, No. 12. 2) Pharm. Journ. 1899, No. 1522.
3) Zeitschr. anal. Chem. 1899, 217.

$^1/_{10}$-Normalsilberlösung und füllt auf. Nach dem Absetzen wird in 50 cc der Silberüberschuss durch Titration mit $^1/_{10}$-Normalrhodanammonlösung und Eisenammonalaun bestimmt, und aus den Ergebnissen der Essigsäuregehalt berechnet. In reinem essigsaurem Baryt und bei rohem essigsaurem Kalk des Handels gab die Fresenius'sche Methode höhere und mit der Berechnung etwas genauer stimmende Resultate. Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Trennung der homologen Säuren fasst Verf. in folgende Sätze zusammen. Die von E. Luck angegebene Trennung, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Barytsalze jener Säuren in absolutem Alkohol beruht, ist zu verwerfen. Essigsaurer Kalk konnte nicht wasserfrei erhalten werden, ohne Zersetzung in kohlensauren Kalk und Aceton. Propionsäure lässt sich nach Linnemann am besten als basisches Bleisalz abscheiden, die Ameisensäure durch Unlöslichkeit des Zinksalzes in Alkohol; Butter- und Essigsäure lassen sich durch fraktionirte Destillation ihrer Amylester oder auf Grund des Löslichkeitsunterschieds ihrer Silbersalze in Wasser trennen. Verfasser giebt für die Trennung folgende Methode: Die vier Säuren werden mit Phosphorsäure frei gemacht, mit Dampf abdestillirt und mit Bleioxyd eingedampft; der Rückstand mit Wasser gelöst und gekocht, das propionsaure Blei abfiltrirt, das überschüssige Blei mit Schwefelsäure gefällt und abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Zinkoxyd zur Trockne gedampft, und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die Ameisensäure erhält man durch Destillation des Rückstandes mit Phosphorsäure. Die alkoholische Lösung wird zur Trockne gedampft, mit Phosphorsäure destillirt, mit kohlensaurem Silber behandelt und eingedampft, bis das buttersaure Silber ausfällt.

Substitution von Alkohol und Essigsäure durch Quecksilber. Bei Gegenwart von Alkali lassen sich nach den Untersuchungen von K. A. Hofmann [1]) Alkohol und Essigsäure durch gewisse Mercuriverbindungen leicht und vollständig substituiren. Aus Alkohol und Quecksilberchlorid entsteht unter nachstehenden Bedingungen eine weisse krystallinische Verbindung $C_2Hg_4Cl_4$, die einen vollkommen durch Chloro-Mercuriquecksilber substituirten Alkohol darstellt, für dessen Hydroxyl ein Chlor eingetreten ist. Essigsaures Natrium liefert mit Quecksilberoxyd und starker Alkalilauge zwei polymere Verbindungen $HOHg_3:CCO_2H$, die beide eine in der Methylgruppe vollkommen substituirte Essigsäure sein müssen, von denen aber die eine nur mit Säuren, die andere mit Säuren und Basen sich vereinigt. Erhitzt man essigsaures Natrium und Quecksilberjodid mit starker Alkalilösung auf 110°, so treten sogar 3 Quecksilberatome in die Essigsäure ein, es entsteht der Körper $JHg(OHg_2)C.CO_2Na$, aus welcher Verbindung durch Salpetersäure die freie Säure und durch Silbernitrat das Nitrat sich bildet. Monochloressigsaures Kalium giebt mit Quecksilberoxyd und Wasser eine aus Alkohol krystallisirende Verbindung

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899, S. 870.

$ClHg(ClH)C . CO_2K$. Werden Sublimat und absoluter Alkohol im Druckrohr bei 120—150° erhitzt, so wird zwar Calomel gebildet, jedoch kein Substitutionsproduct. Ist indessen Natriumacetat oder Natriumäthylat zugegen, so bildet sich der Körper $C_2Hg_4Cl_4$, als glänzend weisses schuppiges Pulver. Das Natriumäthylat kann auch durch das entsprechende Propionat oder Butyrat ersetzt werden. Die Verbindung $C_2Hg_4Cl_4$ reagirt ähnlich wie Quecksilberchlorür, beim Erhitzen mit Kalilauge jedoch wird ein Theil des Quecksilbers gelöst und im Filtrat scheidet Salpetersäure einen weissen flockigen Niederschlag ab. Ein heisses Gemisch von Cyankaliumlösung und Natronlauge liefert viel metallisches Quecksilber und einen starken Geruch nach Aldehydharz, der durch Oxydation der Stammsubstanz gebildet wird, so dass diese nur ein Alkohol sein kann. Ausserdem ergiebt sich auch deren Constitution aus ihrem Verhalten gegen Alkalilaugen und gegen Hydrazinlösung. Quecksilberoxyd und Alkalilauge geben mit $C_2Hg_4Cl_4$ bei längerem Erhitzen auf 105—110° neben Di- und Trimercuriessigsäure reichliche Mengen der explosiven Base $C_2Hg_6O_4H_2$. Dem $C_2Hg_4Cl_4$ ist verwandt ein Aldehydderivat $C_2Hg_3Cl_4$, das aus einer wässerigen Quecksilberchloridkochsalzlösung durch Acetylen gefällt wird. Die Substitution der Essigsäure durch Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid erfolgt beim Erhitzen mit starker Alkalilauge, es bilden sich neben Oxydimercuriessigsäure $HOHg . HgC . CO_2M$ eine polymere Verbindung, die mit Alkalien keine Salze bildet, jedoch mit Säuren. Das Chlorid $(ClHg)_2C . CO_2H$ gewinnt man durch Fällen der alkalischen Auszüge voriger Schmelze mit schwach überschüssiger Salzsäure. Die Isomerie zwischen der alkalilöslichen und alkaliunlöslichen Hydrooxydimercuriessigsäure beruht wohl auf Polymerie und zwar in der Weise, dass die Verbindung mit dem kleineren Molekulargewichte neben schwach basischen Eigenschaften die ausgesprochene Fähigkeit besitzt, sich unter Salzbildung in Alkalilaugen und Sodalösung zu lösen, während die höher molekulare nur mit Säuren sich vereinigt. In der durch Erhitzen von Quecksilberjodid, essigsaurem Natrium und starker Alkalilauge erhaltenen Verbindung $JHg(OHg)_2C . CO_2Na$ ist das Jod sehr fest gebunden. Wässerige Salpetersäure entzieht einfach das Alkali, so dass die freie Säure, als glänzend grünstichig weisse Blättchen, gebildet wird. Beim Erwärmen mit Natronlauge entstehen wieder die glänzend gelben Blättchen. Eine 10 %ige heisse Jodkaliumlösung löst diesen Körper mit gelber Farbe, wobei stark alkalische Reaction auftritt, ein Zeichen, dass das Quecksilber sich mit dem Jod verbunden hat und Alkali in Freiheit gesetzt wird. Der Austausch des Jodatoms der Säure $C_2Hg_3JO_3H$ gegen die NO_3-Gruppe gelang durch Erwärmen mit einem schwachen Ueberschuss von verdünnter Silbernitratlösung. Ohne Alkali konnten jedoch keine Quecksilberderivate ähnlicher Art erhalten werden. Theilweise substituirte Essigsäuren, wie Glykolsäure oder Monochloressigsäure liefern nur unbeständige und wenig charakteristische Quecksilberderivate.

Die Darstellung und Prüfung von Liquor Aluminii acetici

behandelte H. Enell[1]). Er lässt den Liquor in ganz derselben Weise darstellen, wie das D. A.-B. dies vorschreibt, nur hat er die Gewichtsverhältnisse geändert und legt besonderen Werth auf einen kleinen Ueberschuss an Calciumcarbonat, wodurch alles etwa nicht in Reaction getretene Aluminiumsulfat nach und nach beseitigt wird. Es wird hierdurch die Gefahr des Gelatinirens vermindert, denn alle Sulfate, auch wenn sie in geringerer Menge vorhanden sind, als sie die vom D. A.-B. aufgenommene Identitätsreaction für zulässig hält, lassen den Liquor beim Erwärmen gelatiniren. Wie Hamberger[2]), so legt auch Enell besonderen Werth auf die Reinheit des angewendeten Calciumcarbonats. Zur Prüfung auf den Thonerdegehalt empfiehlt er die Arzneibuchprobe mit einigen Vorsichtsmaassregeln, für die Prüfung auf Schwefelsäure und Kalk eine vorherige Verdünnung mit 5 Vol. Wasser und Ansäuern mit Salpetersäure oder Essigsäure. Auch hält er eine Bestimmung der freien Essigsäure für nothwendig, da durch Zusatz von verdünnter Essigsäure ein minderwerthiges Präparat leicht auf das richtige specifische Gewicht gebracht werden kann und ausserdem die Gegenwart freier Essigsäure die Haltbarkeit des Präparates beeinträchtigt.

Bei der *Prüfung des Liquor Aluminii acetici auf Metalle* mit H_2S ist nach Koran[3]) zu beachten, dass der Liquor sich diesem Reagens gegenüber wie eine Base verhält, dass es sich also empfiehlt, denselben vor dem Zusatz von H_2S etwas anzusäuern, da sonst auch geringe Spuren von Eisen eine Braunfärbung hervorrufen können.

Ammoniumacetat ist nach J. C. Long[4]) ein vorzügliches Lösungsmittel für Bleisulfat. Es genügen 10 cc einer 33 %igen Ammoniumacetatlösung (spec. Gew. 1,07), um 1 g Bleisulfat in Lösung zu bringen. Diese Methode kann mit Erfolg angewendet werden, wenn man dasselbe zur Reinigung lösen und dann wägen will. Bei der Wiedergewinnung des Bleisulfates erleichtert der Zusatz von 0,5 g Schwefelsäure die Abdampfung und Entfernung des Ammoniumacetates bedeutend.

Ueber den Verlauf der Zersetzung des Ferriacetats. W. Herz[5]) weist darauf hin, dass Ferriacetatlösung, wenn sie vollständig rein und neutral ist, durch Aufkochen nicht gefällt wird, was auch durch eine frühere Arbeit von Reinitzer schon bekannt geworden war. Dagegen erfolgt durch längeres Erwärmen auf mittlere Temperatur Bildung von basischem Acetat. Der Verfasser untersuchte den Verlauf der Zersetzung bei einer Temperatur von 44°. Für die Umsetzung giebt er folgende Gleichung an: $Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2C_2H_3O_2 + 2C_2H_4O_2$. Er stellte fest, dass die Reaction, die im monomolekularen Sinne verläuft, bei dieser Temperatur umkehrbar ist und dass schliesslich die frei werdende

1) Pharm. Ztg. 1899, No. 20. 2) vgl. dies. Ber. 1898, S. 295.
3) Zeitschr. d. allgem. österr. Ap.-Ver. 1899, No. 7.
4) Chem. Ztg. 1899, Rep. 281. 5) Zeitschr. f. anorg. Chem. XX, S. 16.

Essigsäure eine katalytische Wirkung auf diese Umsetzung ausübt.

Thallium aceticum (Thalloacetat) $TlC_2H_3O_2$. Weisses, in Wasser und Alkohol lösliches Krystallpulver hat neuerdings Combemale gegen die Nachtschweisse der Phthisiker gegeben und damit prompte Unterdrückung der Schweisssekretion erzielt. Die Tagesdosis des Medicamentes betrug gewöhnlich 0,1, in selteneren Fällen 0,2 g und soll ca. eine Stunde vor Eintritt der Schweisse verabreicht werden [1].

Ueber den Nachweis und das Vorkommen des Glykokolls. Da nach Baum das Glykokoll, wie im Organismus, auch im Reagensglase mit Benzoylchlorid und Natronlauge glatt und quantitativ in Hippursäure übergeführt werden kann, hat Spiro [2] nach einem Verfahren gesucht, um die Hippursäure leichter erkennen zu können. Er giebt als solches die Condensation derselben mit Benzaldehyd an. Man erhält dabei eine Reihe charakteristischer und leicht fassbarer Producte, das durch Schmelzpunkt und Krystallform gut charakterisirte und leicht rein zu erhaltende Lactimid, und daraus durch Hydratation und Spaltung die Benzoylamidozimmtsäure und die Phenylbrenztraubensäure. Die Empfindlichkeit der Reaction ist im Allgemeinen genügend. Mit Hülfe dieser Reaction wollte er über die Synthese der Hippursäure im Organismus weitere Aufklärung erhalten, die Versuche fielen aber negativ aus, wohl aber konnte er das von Schmiedeberg entdeckte Histozogen, welches die Hippursäure in Benzoësäure und Glykokoll spaltet, aus den Nieren verschiedener Thiere gewinnen. Synthetische Fermente scheint es im Organismus nicht zu geben, die Synthesen im Körper scheinen nicht rein chemische Vorgänge zu sein, sondern in lebendem Gewebe sich abspielende Processe, die an gewisse Zellfunktionen gebunden sind. Bei den Untersuchungen über das Vorkommen des Glykokolls unter den Spaltungsproducten der Eiweisskörper zog er zuerst die Eiweisskörper des Blutes, Fibrinogen, Fibrin, Globulin und Hämoglobin heran. Er gewann das Lactimid und konnte dadurch nachweisen, dass in jenen Eiweisskörpern Glykokoll enthalten ist. Es scheint jedoch keine für den Aufbau eines jeden Proteïnstoffes wichtige Verbindung zu sein, da die erhaltenen Quantitäten nur geringe waren und das Lactimid nicht aus jedem Eiweisstoff erhalten wird, z. B. nicht aus dem Caseïn. Die Heteroalbumose des Fibrins ergab reichliche Ausbeute des Lactimids, so dass also sicher das Glykokoll ein Spaltungsproduct dieser Heteroalbumose ist. In der Protalbumose konnten nicht einmal Spuren nachgewiesen werden.

Betaïnum hydrochloricum, $C_5H_{11}NO_2 . HCl$. Farblose, monokline Krystalle, löslich in Wasser. Roger und Josué haben gefunden, dass einer Anzahl von chemischen Körpern die Fähigkeit eigen ist, Tetanusantitoxin zu neutralisiren. Unter diesen nehmen das Neurin und das Oxyneurin oder Betaïn den ersten

1) E. Merck, Bericht für 1898. 2) Chem. Ztg. 1899, Rep. 294.

Platz ein. Besonders das Chlorhydrat des letzteren, besitzt diese Eigenschaft in hohem Grade [1]).

Das *Formalin,* bekanntlich eine ca. 40 %ige wässerige Formaldehydlösung, wird neuerdings auch für Gerbereizwecke angelegentlich empfohlen; es wirkt fäulnisshemmend, auch erhält es die Schwellung des Unterleders, aus welchem Grunde sich unter Anwendung von Formalin ein sehr festes Sohlleder erzeugen lässt. Weiter soll das Präparat, direct den Gerbebrühen zugesetzt, auf die Gerbung beschleunigend wirken [2]).

Englisches Formalin. Seit einiger Zeit kommt ein englisches Formalin in den Handel, welches in unverantwortlicher Weise dem Publikum als conservirender Zusatz zu allen möglichen Nahrungsmitteln empfohlen wird. Der Geruch des Formaldehyds ist in diesem Präparate durch zugesetzte Amylester verdeckt [3]).

Desinfection mittelst Formaldehyd. Die zur Erhitzung des polymeren Formaldehyds dienenden Feuergase sollen nicht — wie bei dem Erhitzen von Paraformaldehyd in einer Schale, auf einem Drahtnetz oder dergl. — unbehindert entweichen, sondern sie werden derartig geleitet, dass sie sich mit den entwickelten Formaldehyddämpfen mischen müssen, um hierdurch nicht nur die Formaldehyddämpfe rasch im ganzen Raume zu vertheilen, sondern auch den an sich trockenen Formaldehyddämpfen die nöthige Menge Wasser zuzuführen, um deren Rückpolymerisirung zu Paraformaldehyd zu verhindern und eine energische Desinfectionswirkung der Formaldehyddämpfe zu ermöglichen. Es gelangen bei Ausführung dieses Principes nur solche Feuergase zur Verwendung, die den trockenen Formaldehyddämpfen genügende Mengen Wasser zuzuführen vermögen, also Feuergase, welche z. B. durch Verbrennung von Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen erzeugt werden. Ungeeignet sind solche Feuergase, welche bei der Verbrennung wasserstoffarmer Kohle entstehen. Eine fernere Bedingung für die Ausführung dieses Principes ist die, dass die Temperatur der Feuergase, bevor sie mit den Formaldehyddämpfen gemischt werden, unter die Entzündungstemperatur der Formaldehyddämpfe gebracht wird. Der polymere Formaldehyd kann für bestimmte Zwecke mit anderen desinficirenden oder auch wohlriechenden Stoffen gemischt werden. D. R.-P. 104236. Chem. Fabr. a. A. vorm. E. Schering, Berlin [4]).

Zur Formaldehyddesinfection. Eine starke, z. B. 50 %ige Auflösung von Trioxymethylen in einem unter 100° C. siedenden Stoffe, z. B. Holzgeist, wird in einem dickwandigen Kupfergefässe erhitzt, bis ein Druck von 10—15 Atm. erreicht ist. Alsdann entfernt man die Wärmequelle, öffnet den Hahn des am Druckkessel angebrachten Rohres und verlässt das Zimmer. Der Inhalt des Kessels verdampft nun von selbst rasch und vollständig. Die

---

1) E. Merck's Bericht, Januar 1899. 2) Deutsche Gerb.-Ztg. 1898, 127; Chem.-Ztg. Repert. 1898, 325. 3) Südd. Apoth.-Ztg.
4) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 725.



entstehenden Methylalkohol- und Formaldehyddämpfe besitzen ein starkes Durchdringungsvermögen. Eine Rückpolymerisirung des Formaldehyds findet nicht statt. D. R.-P. 105 841. F. Sedan und M. Fraissinet, Marseille [1]).

Formaldehydhaltige Gipsmassen. Rührt man 5 Gewichtstheile gebrannten Gips mit 2 Gewichtstheilen wässeriger Formaldehydlösung an, so erstarrt der Brei, welcher in beliebige Formen gegossen werden kann, unter Bindung des im Formalin enthaltenen Wassers innerhalb 24 Stunden zu einer festen Masse. Diese entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur Formaldehyd, in stärkerem Maasse durch Zufuhr von Wärme. D. R.-P. 101 808. Chem. Fabr. Dr. H. Nördlinger, Flörsheim [2]).

Qualitativer und quantitativer Nachweis von Formaldehyd. C. Neuberg [3]) beschreibt ein Verfahren, welches darauf beruht, dass p-Dihydrazinodiphenyl mit dem Formaldehyd ein charakteristisches Hydrazon bildet. Dasselbe entsteht, wenn man das salzsaure Salz dieses Hydrazins in wässriger Lösung mit Formaldehyd zusammenbringt. Der Niederschlag, der hierbei entsteht und der folgendermaassen zusammengesetzt ist:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH - N = CH_2 \\ | \\ C_6H_4 - NH - N = CH_2 \end{array}$$

zeichnet sich dadurch aus, dass er in den meisten Lösungsmitteln vollständig unlöslich ist, nur von Aceton wird er in ganz geringen Mengen aufgenommen. Der Nachweis des Formaldehyds, der sich auf diese Reaction gründet, ist allerdings nicht so scharf wie die Phloroglucinprobe von Jorissen oder die Farbenreaction mit Resorcin von Lebbin, denn schon bei einer Verdünnung von 1:8000 wird sie ungenau; jedoch sie hat vor diesen beiden angeführten Farbenreactionen den grossen Vorzug, dass sie zu keinerlei Verwechslungen Anlass geben kann, denn andere Aldehyde und Ketone geben mit p-Dihydrazinodiphenylchlorhydrat keine Niederschläge, während z. B. Furfurol nach den Proben von Jorissen und Lebbin Reactionen giebt, die eine Unterscheidung desselben von Formaldehyd unmöglich machen. Für rein qualitative Zwecke ist eine Reindarstellung des salzsauren Hydrazins gar nicht erforderlich. Es genügt eine Messerspitze Benzidin in wenig Salzsäure zu lösen und nach dem Erkalten unter Kühlung etwas Natriumnitritlösung zufliessen zu lassen. Sodann giesst man das Ganze in eine Lösung von Zinnchlorür in concentrirte Salzsäure und nach einiger Zeit kocht man die Lösung mit etwas Thierkohle und filtrirt. Das Filtrat enthält genügend von dem Hydrazin gelöst, um den Formaldehyd nachweisen zu können, nur ist der Niederschlag hierbei etwas mehr roth gefärbt, während er mit reinem salzsauren p-Dihydrazinodiphenyl rein gelb erscheint. Für quantitative Zwecke jedoch ist nur ein durch Umkrystallisation mehrmals gereinigtes

1) Chem.-Ztg. 1899, S. 1062. 2) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 276.
3) Ber. d. D. chem. Ges. XXXII, 1962.



Präparat zu verwenden. Man verfährt dann folgendermaassen: Zu der kalten wässrigen Lösung des letzteren setzt man langsam unter Rühren die Formaldehydlösung, die in 1000 Th. ungefähr 1—2 Th. HCHO enthält, und erwärmt dann im Verlaufe ¼ Stunde auf 50—60°. Nach dem Absetzen filtrirt man in einem Gooch-schen Tiegel an der Saugpumpe. Den Niederschlag wäscht man mit heissem Wasser und dann mit Alkohol und Aether und trocknet ihn bei 90°. Die hellgelbe Farbe des Hydrazons muss dabei erhalten bleiben. Verfasser fand bei mehreren Analysen im Durchschnitt 98,62 % der Theorie. Der Fehler, der bei zunehmender Concentration noch grösser wird, ist allerdings nicht gering, allein man kann sich dieser Methode dann mit Vortheil bedienen, wenn man Formaldehyd in Gemischen von Aldehyden, Ketonen und Säuren bestimmen will, wo titrimetrische Methoden ausgeschlossen sind. Hat man einen solchen Fall vor sich, so setzt man der zu prüfenden Flüssigkeit zweckmässig das doppelte Volumen Aethyl- oder besser Methylalkohol zu und verfährt dann genau so wie oben angegeben.

Zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd geben Blank und Finkenbeiner[1]) eine Methode, die darauf beruht, dass Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure oxydirt und diese dann titrirt wird. Man wägt 3 g der zu prüfenden Formaldehydlösung zu 25 cc doppelt normaler Natronlauge in einen hohen Erlenmeyerkolben und fügt 50 cc Wasserstoffsuperoxyd von 2,5—3 % hinzu. Nach etwa 3 Minuten langem Stehen wird der Ueberschuss an Natronlauge mit doppelt normaler Schwefelsäure und Lackmustinctur als Indicator zurücktitrirt und berechnet, wie bekannt.

Formaldehyd-Kalium (-Natrium) metabisulfit, von der Formel: $H . CHO . K_2S_2O_5$ (oder: $H . CHO . Na_2S_2O_5$), soll ein werthvolles Antisepticum sein. Das Präparat kann nach einem englischen Patente durch Abdampfen einer Mischung aus Formaldehyd- und Kalium- bez. Natriummetabisulfitlösung und nachfolgendes Auskrystallisiren gewonnen werden.

Formaldoxim als Reagens auf Kupfer und Nickel. In der Société de Chimie de Genève theilte A. Bach[2]) eine Reaction des Formaldoxim mit Kupfersalzen mit. Er hebt die ausserordentliche Empfindlichkeit hervor, da die entstehende Violettfärbung noch sehr deutlich ist, wenn 1 Th. kryst. Kupfersulfat in 1000000 Th. Wasser gelöst ist. Vorher müssen jedoch die Metalle der Eisengruppe entfernt sein. Von der Biuret-Reaction unterscheidet diese sich durch den tieferen Ton des Violett und die grössere Empfindlichkeit. Wie Biuret giebt auch Formaldoxim mit Nickelsulfat und Kalihydrat eine orangegelbe Färbung, aber auch hier in dunklerem Tone und grösserer Empfindlichkeit, so dass auch diese Reaction zum Nachweis des Nickels geeignet erscheint. Das

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1898, 31, 2979.
2) Chem.-Ztg. 1899, 279.



Reactionsproduct von 40 %ig. Formaldehydlösung mit pulverisirtem Kaliumcyanid giebt deutlich die charakteristische Biuretreaction. Das Reagens wird hergestellt durch Mischen gleichmolekularer Mengen einer 20 %ig. Formaldehydlösung und von Hydroxylaminchlorhydrat. Die Lösung ist sehr haltbar. Bei der Anwendung werden 15 cc der zu prüfenden Lösung mit ½ cc des Reagens und ½ cc 15 %iger Kalilauge versetzt.

Nachweis von Aldehyden in Alkoholen. Zu diesem Zwecke benutzt C. Istrati[1]) die Eigenschaft der Aldehyde, mit Phenolen Condensationen zu geben. Von letzteren wendet er 0,2 cc in einer gesättigten alkoholischen Lösung an, die mit 2 cc des fraglichen Alkohols gemischt werden, worauf dann noch 1 cc conc. Schwefelsäure allmählich zugefügt wird. Verfasser giebt in einer Tabelle die angewendeten Reagentien und die geprüften, in gewissen Verhältnissen verdünnten Aldehyde nebst den beobachteten Färbungen an.

Zum Nachweis von Aldehyd in Aether. Von H. Blaser[2]). Die bekannte Fuchsin-Schwefelsäure 1 : 100 genügte Verf. zum Nachweis von Aldehyd in Aether nicht, da sie selbst durch grosse Mengen schwefliger Säure nicht vollständig entfärbt werden konnte. B. empfiehlt an deren Stelle eine Fuchsinlösung 1 : 100000 darzustellen und diese an der Sonne vollständig bleichen zu lassen. Selbst sehr kleine Aldehydmengen färben die so entfärbte Fuchsinlösung roth.

Volumetrische Bestimmung des Aethylaldehyds von X. Rocques[3]). Das vom Verfasser empfohlene Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung des Aethylaldehyds bedeutet eine Verbesserung der Rieter'schen Methode. Gebraucht wird bei dieser Bestimmung: 1. Eine Lösung S., die man bereitet, indem man 12,6 g reines, getrocknetes Natriumsulfit in 400 cc Wasser löst, zur Lösung 100 cc N-Schwefelsäure hinzufügt, die Flüssigkeit mit 96 %igem Alkohol auf 1000 cc auffüllt und das Ganze nach 24 Stunden von den inzwischen abgeschiedenen Natriumsulfatkrystallen abfiltrirt. 2. Eine $^1/_{10}$-Normaljodlösung. 10 cc der Lösung S. entfärbten 20 cc Jodlösung, 1 cc der letzteren entspricht 0,0032 g SO_2 und 0,0022 g Aethylaldehyd. Zur Ausführung der Bestimmung lässt man 10 cc der zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeit in einen 100 cc-Kolben laufen, fügt 50 cc der Lösung S. hinzu und füllt mit 50 %igem Alkohol zur Marke auf. Zugleich verdünnt man in einem anderen, gleich grossen Kolben 50 cc der Lösung S. mit 50 %igem Alkohol auf 100 cc. Beide Kolben bleiben bei gewöhnlicher Temperatur bis zum anderen Tage stehen. Nunmehr titrirt man je 50 cc der beiden Flüssigkeiten durch die Jodlösung bei Gegenwart von Stärke als Indicator. Die Differenz der bei diesen beiden Titrationen verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung (A—a) $200 \times 0{,}0022$ giebt den Aldehyd-

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899, S. 517. 2) Pharm. Centralh. 1899, S. 607. 3) Compt. rend. 127, 524—26.



gehalt pro Liter an. Wenn das Untersuchungsobject weniger als 1 %, mindestens jedoch 0,5 % Aldehyd enthält, so verdünnt man zweckmässig die Lösung S. mit dem gleichen Volumen 50 %igen Alkohols und verwendet $^1/_{20}$-Normaljodlösung; ist nur 0,1 % Aldehyd vorhanden, so ist die Lösung S. dementsprechend mit dem 10 fachen Volumen 50 %igen Alkohols zu verdünnen und die Titration mit $^1/_{100}$-Normaljodlösung auszuführen.

Beim Arbeiten nach obiger Methode zur Bestimmung des Aethylaldehyds machte Verf. die Beobachtung, dass die Temperatur auf den Verlauf der Reaction einen wesentlichen Einfluss ausübt. Die Einwirkung des Bisulfits auf den Aldehyd, die bei 25—30° innerhalb 24 Stunden längst beendigt ist, war z. B. bei einer Temperatur von 15° nach 48 Stunden noch nicht ganz abgelaufen. Verfasser änderte daher die Einzelheiten seiner Methode in folgender Weise ab: In einen 100 cc-Kolben giebt man die zu untersuchende, aldehydhaltige Flüssigkeit, fügt eine bestimmte Menge der alkoholischen Bisulfitlösung hinzu und füllt mit 50 %ig. Alkohol zur Marke auf. Ein zweiter, gleich grosser Kolben enthält dieselbe Menge Bisulfitlösung, die ebenfalls mit 50 %igem Alkohol auf 100 cc aufgefüllt wird. Beide Kolben, deren Hälse ziemlich lang sein müssen, um eine Ausdehnung der Flüssigkeit zu gestatten, werden fest verschlossen 4 Stunden in einem 50° heissen Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird, wie bekannt, titrirt [1]).

Die Eigenschaften des Chloralhydrats studirte Enell [2]) bei Gelegenheit der Prüfung verschiedener Handelssorten, wobei er zu folgenden, theils frühere Beobachtungen bestätigenden Schlüssen gelangte: Reines Chloralhydrat reagirt neutral und wird weder in fester Form noch in wässriger Lösung durch das Tageslicht zersetzt. Directes Sonnenlicht zersetzt es langsam. Beim Kochen einer wässrigen Lösung tritt bald saure Reaction ein und zwar wahrscheinlich lediglich durch Gegenwart von Salzsäure. Auf Jodkalium ist Chloralhydrat ohne Einwirkung. In Chloroform löst es sich bei 15° zu 1 + 3,5, also nicht erst in 5 Theilen, wie das D. A.-B. angibt.

Chloralhydrat wird nach der britischen Pharmakopöe folgendermaassen geprüft: 4 g mit 30 cc-Normalnatriumhydrat zersetzt, sollen nicht mehr als 6 cc-Normalschwefelsäure zur Neutralisation des überschüssigen Natriumhydrats erfordern. Alcock und Thomas [3]) machen darauf aufmerksam, dass gelegentlich nur 2,4 cc Säure gebraucht wurden, trotzdem thatsächlich das Chloralhydrat rein und gut war, und sie finden die Erklärung in dem Umstande, dass bei der gedachten Prüfung gelegentlich aus dem Aufeinanderwirken des entstandenen Chloroforms und des Natriumhydrats sich Natriumchlorid und Formiat bilden, die natürlich ohne Einwirkung auf die Schwefelsäure bleiben und das Resultat

1) Compt. rend. 127, 764—65.
2) Pharm. Ztg. 1899, No. 21.
3) Pharm. Journ. 1899, 286.



ändern. Das ist am meisten der Fall, wenn zur Vollendung der Zersetzung Hitze in Anwendung gebracht wird, und die gedachten Autoren empfehlen, das Chloralhydrat und das Natriumhydrat in einer Glasstöpselflasche lediglich einige Minuten stark zu schütteln unter Benutzung von Lackmustinctur als Indicator und dann die Säure zuzusetzen. Nach ihrer Untersuchung genügen 5,8 cc, um die völlige Neutralisation herbeizuführen.

Ueber *Dormiol (Amylenchloral)* machte Meltzer [1]) nachstehende Angaben: Das Dormiol zeigt ein eigenthümliches Verhalten gegen Wasser; mit diesem in gleicher oder grösserer Menge geschüttelt, entsteht zunächst eine Emulsion, aus der sich das Dormiol (spec. Gew. 1,24) nach einiger Zeit wieder absetzt. Im Verlauf von Stunden bis Tagen bildet sich an der Berührungsfläche der beiden Schichten eine Lösung von Dormiol in Wasser, welche das übrige Dormiol in Lösung zu bringen vermag. Auf Zusatz von viel Wasser zu dieser Lösung scheidet sich das Dormiol wieder aus. Bei anhaltendem Kochen von Dormiol mit Wasser tritt plötzlich eine klare Lösung ein (Zersetzung?). Nach Meltzer wirkt das Dormiol langsamer Schlaf bringend als Chloralhydrat; die Giftigkeit scheint die gleiche zu sein. Als Einzelgabe nennt Meltzer 0,5—3,0 g, als Tagesgabe 6 g. Das Dormiol wird von der chemischen Fabrik Rhenania zu Aachen in den Handel gebracht.

Verbindungen von Fettaldehyden mit Merkurisulfat; von G. Denigès [2]). Acetaldehyd verbindet sich, schnell in der Siedehitze, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, mit Merkurisulfat. Diese Verbindung: $SO_4\left\langle\begin{matrix}Hg - O\\Hg - O\end{matrix}\right\rangle Hg \,.\, C_2H_4O$, weisse Krystalle, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, zersetzt sich mit HCl unter Rückbildung von Acetaldehyd. — Formaldehyd liefert bei der gleichen Behandlung reines, krystallinisches Merkurosulfat, aber kein Analogon der Acetaldehydquecksilberverbindung. Dieses Verhalten des Formaldehyds ist nicht überraschend, da sich die Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom in ihren Eigenschaften wesentlich von ihren Homologen unterscheiden. Die Versuche des Verfassers mit den Aethylen- und Benzolkohlenwasserstoffen in gleicher Richtung haben ausserdem ergeben, dass die ersten Glieder dieser Kohlenwasserstoffe mit dem Merkurisulfat keine Verbindung eingehen, während diese Reaction bei den Homologen leicht eintritt.

Für die *Darstellung des Acroleïns* $CH_2 = CH.COH$ empfehlen A. Wohl und L. Neuberg [3]), das Glycerin nicht mit Kaliumbisulfat, wie in den Lehrbüchern angegeben, sondern mit Borsäure zu erhitzen. Man giebt in eine ca. 3 Liter fassende Metallretorte (oder Papin'schen Topf) $^1/_2$ kg Glycerin und $^1/_3$ kg kry-

1) D. med. Wochenschr. 1899, Ther. Beil. 5, S. 29.
2) Compt. rend. 128, 429—31.
3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899, 1352.

stallisirte Borsäure und erhitzt zunächst bei geöffnetem Deckel bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, und die Masse anfängt sich zu schwärzen. Nach dem Erkalten schliesst man die Retorte, verbindet sie mit dem Kühler, umgiebt sie mit einem Schornstein aus Asbestpappe und erhitzt mittelst zweier Zehnbrenner. Es werden so in ca. $^3/_4$ Stunden 154 g Acroleïn (50,5 % der theoretischen Ausbeute) gewonnen, das man behufs Reinigung über Chlorcalcium destillirt.

Für den *Nachweis des Acetons* bringt W. Ellram [1]) eine Reaction in Vorschlag, welche darauf basirt, dass Aceton mit Furfurol bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure eine rothe Färbung giebt. Man versetzt 2—3 cc des zu prüfenden Destillates mit einem Tropfen einer wässrigen Furfurollösung 1 : 19 und überschichtet dann vorsichtig mit 2 cc concentrirter Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Aceton tritt bei leichtem Erwärmen der Schwefelsäure sofort, sonst erst nach 1—3 Minuten, an der Berührungsstelle der beiden Schichten eine rosa bis rothe Färbung ein. Auf diese Weise können noch 0,05 % Aceton erkannt werden.

Verbindung, Nachweis und Bestimmung des gewöhnlichen Acetons mit Mercurisulfat; von G. Denigès [2]). Die durch Einwirkung überschüssigen Mercurisulfats auf die Acetone der Fettreihe erhaltenen Niederschläge besitzen, wenn das Trocknen derselben bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur oder im Vacuum vorgenommen wird, die Formel: $[(SO_4Hg)_2 . 3HgO]_3 4CO . R_2$. Die Leichtigkeit, mit der die Bildung der vom gewöhnlichen Aceton sich ableitenden Hg-Verbindung vor sich geht, die theoretische Ausbeute und das bedeutende Molekulargewicht (17 mal grösser als das des Acetons) ermöglichen die Verwerthung der Reaction zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Mengen Acetons. Wässerige Lösungen dürfen nicht mehr als 1 %, methylalkoholische nicht mehr als 2 % Aceton enthalten. Liegt eine wässerige Lösung vor, so mischt man zum Nachweis des Acetons 2 cc der Acetonlösung mit dem gleichen Volumen des Hg-Reagenses, dargestellt durch Lösen von 5 g HgO in einem warmen Gemisch von 20 cc H_2SO_4 und 100 cc Wasser, und erwärmt die Mischung im siedenden Wasserbade. Ist nach 10minutenlangem Erhitzen in der Probe weder ein Niederschlag, noch eine Trübung entstanden, so enthält sie kein Aceton. Der Niederschlag erscheint übrigens niemals vor Ablauf von 45 Secunden. Nachzuweisen sind noch 0,02 g Aceton in 1 Liter wässeriger Lösung. Ist das Aceton in methylalkoholischer Lösung vorhanden, so verfährt man in gleicher Weise mit dem Unterschied, dass man die 2 cc der acetonhaltigen Lösung mit 2 cc Wasser verdünnt und dann mit 4 cc des Hg-Reagenses versetzt, da concentrirter Methylalkohol in der Hitze das Quecksilbersulfat fällt. Aethylalkoholische

1) Farmaz. West; Chem.-Ztg. 1899, Rep. 171.
2) Compt. rend. 127, 963—65.



Lösungen müssen vorher soweit mit Wasser verdünnt werden, dass der Alkoholgehalt nicht 2 % übersteigt, weil sonst in der Hitze Reduction und Abscheidung von Mercurosulfat erfolgt. Zur Ausführung der quantitativen Bestimmung des Acetons bringt man 25 cc des Hg-Reagenses und 25 cc der Acetonlösung in einen etwa 100 cc fassenden Kolben. Dabei ist zu beachten, dass die Acetonmenge 50 mg nicht übersteigt, dass ferner bei methylalkoholischen Lösungen der Alkoholgehalt auf 10 % und bei äthylalkoholischen Lösungen auf 1 % durch Wasserzusatz vorher herabgedrückt wird. Man verschliesst darauf den Kolben und setzt ihn in ein Wasserbad, das man darauf zum Sieden erhitzt und weitere 10 Minuten im Sieden erhält. Nach dem Erkalten sammelt man den Niederschlag auf einem tarirten Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn. Durch Multiplikation des Gewichtes dieses Niederschlags mit 0,06 (der theoretische Koefficient ist 0,0584) erhält man das Gewicht des in den 25 cc enthaltenen Acetons. In kürzerer Zeit lässt sich die Bestimmung zu Ende führen, wenn man die Reactionsflüssigkeit auf 100 cc auffüllt, filtrirt, 20 cc derselben mit 15 cc Ammoniak (1 : 5), 50—60 cc Wasser, 10 cc KCN-Lösung, die einer ammoniakhaltigen, $^1/_{10}$-Normal $AgNO_3$-Lösung äquivalent ist, versetzt und mit letzterer Silberlösung unter Zusatz von KJ bis zur bleibenden Trübung titrirt. Ist n die Anzahl der verbrauchten cc Silberlösung und x die Menge Aceton im Liter, von dem 25 cc anfangs zur Bestimmung genommen waren, so ist $x = (n - 0{,}4) \times 0{,}3$ g. Bei der Verwendung alkoholischer Acetonlösungen tritt auf Zusatz des Ammoniaks eine geringe, auf Bildung geringer Spuren von Quecksilberoxydulverbindungen beruhende, schwachgraue Trübung auf, die aber die Schärfe der Endreaction nicht beeinträchtigt. Sie lässt sich vermeiden, wenn man die zur Titration entnommenen 20 cc vorher mit etwas Bromwasser behandelt und das überschüssige Br durch Kochen wieder entfernt.

Untersuchungsmethode und Zusammensetzung der Acetonöle; von A. und P. Buisine [1]). Das aus den Wollwaschwässern stammende Acetonöl enthält nur Spuren, höchstens 5 %, Dimethylketon. Es besteht zum mindesten zu 90 % aus Ketonen, von denen 75 % wasserlöslich sind. Diese Fraction ist zum grössten Theil Methyläthylketon. Das spec. Gew. des Acetonöles bei 15° schwankt zwischen 0,830 und 0,835, der in Wasser lösliche Antheil von 77—82 %, der in Natriumbisulfit lösliche Theil von 91—94 %. Die bei der fractionirten Destillation des Acetonöles aus einem Wurtz'schen Kolben zwischen 70 und 90° übergehende Fraction beträgt 74—80 %.

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 9, 375—77.

f. Säuren der Formeln $C_nH_{2n}O_3$ $C_nH_{2n-2}O_4$ etc.

Zur Gewinnung von Milchsäure aus Abwässern von Conserven- und Sauerkrautfabriken werden dieselben nach W. Beckers mit Kalk neutralisirt und zur Abscheidung der Albuminate filtrirt. Dann wird die Flüssigkeit auf $^1/_{20}$ ihres Volumens eingedampft, worauf man die heisse Lauge in grosse Krystallisirpfannen bringt, in denen der milchsaure Kalk in Krystallkörnern mit 5 Mol. Krystallwasser auskrystallisirt. Da die abzugiessende Mutterlauge noch einen beträchtlichen Zusatz Kochsalz enthält, so ist der Krystallniederschlag auszuwaschen und unter Umständen nochmals umzukrystallisiren. Der gewonnene milchsaure Kalk, welcher sich leicht in 9 Theilen kalten Wassers auflöst, ist durch eine geeignete Säure, z. B. Schwefelsäure, zu zersetzen. Die Milchsäure wird dann in der bekannten Weise gereinigt. D. R. P. 104281 [1]).

Methylenasparagin. Ueber Methylenderivate des Asparagins berichtete H. Schiff [2]). Man erhält Methylenasparagin, wenn man Asparagin bei 70° C. in 4 Th. Wasser löst und die auf 40 bis 45° abgekühlte, übersättigte Lösung mit der äquimolekularen Menge von 40 %igen Formaldehyd versetzt. Die Lösung erstarrt im Exsiccator zu Schuppen und Krystallwarzen. Die Lösung des Methylenasparagins reagirt stark sauer und dreht das polarisirte Licht stärker nach links als Asparaginlösung. Auch fehlt die Biuretreaction. Es ist ein in dunkelblauen Nadeln krystallisirendes Kupfersalz dargestellt. Methylenasparagin verliert an der Luft keinen Formaldehyd, während das auch von C. Goldschmidt beobachtete Dimethylenasparagin diese Eigenschaft besitzt. Dieses entsteht, wenn man fein gepulvertes Asparagin rasch bei schwacher Wärme in der 3 Mol. Formaldehyd entsprechenden Menge einer 25- bis 30 %igen Lösung desselben auflöst. Es scheidet sich eine blendend weisse feinpulverige Masse ab, welche sich in der Flüssigkeit unzersetzt hält. Auch hiervon ist ein Kupfersalz dargestellt. Im Exsiccator geht Dimethylenasparagin langsam in Methylenasparagin über.

Neue industrielle Methode für die Darstellung von Weinsäure; nach Guiseppe Scarlata [3]). Im rohen Weinstein ist die Weinsäure bekanntlich theils als Kalksalz, theils als Kaliumsalz enthalten. Die bisherige Fabrikationsmethode besteht nun darin, alle Weinsäure in das Kalksalz zu verwandeln und dieses dann mit Schwefelsäure zu zerlegen. Verf. schlägt dagegen vor, den rohen Weinstein direct mit Kieselfluorwasserstoffsäure zu zersetzen: $2\,C_4H_5O_6K + H_2SiF_6 = 2\,C_4H_6O_6 + K_2SiF_6$, $C_4H_4O_6Ca + H_2SiF_6 = C_4H_6O_6 + CaSiF_6$. Die grösste Menge des Kieselfluorkaliums fällt dabei heraus, der Rest wird durch schwaches Eindampfen gewonnen. Die Lösung, welche nun Weinsäure neben

1) Durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 624.
2) Chem.-Ztg. 1899, 20. 3) Chem. Centralbl. 1899, I, 1302.

Kieselfluorkalium enthält, wird durch einen kleinen Ueberschuss von H_2SO_4 zersetzt, vom Gips abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Das Kieselfluorkalium wird ebenfalls durch H_2SO_4 zersetzt, das SiF_4 in Wasser geleitet und so in Kieselfluorwasserstoffsäure zurückverwandelt. In die Fabrikation gehen also ein roher Weinstein und Schwefelsäure, als Endproducte werden erhalten Weinsäure, Gips und Kaliumsulfat. Letzteres soll einen Theil der Fabrikationskosten decken.

Als Reaction auf Weinsäure und ihre Verbindungen empfiehlt J. Wolff[1]) eine Farbenreaction mit Resorcin. Einige Centigramm Resorcin werden mit etwas conc. Schwefelsäure in einem Porcellanschälchen erhitzt, bis Säuredämpfe entweichen, dann wird der zu prüfende Körper zugesetzt, und es entsteht bei Anwesenheit von Spuren Weinsäure eine tiefrothe Färbung, während Oxalsäure und Citronensäure nicht reagiren. Sollte die Färbung nicht eintreten, so genügt Erwärmen des Gemisches; durch geringe Mengen Wasser verschwindet jedoch die Färbung.

Ueber die Linksdrehung der Rechtsweinsäure in concentrirten wässerigen Lösungen. Während die Umkehrung der Drehungsrichtung der Aepfelsäure sehr leicht gelingt, — der Uebergang der Rechtsdrehung conc. Lösungen in die Linksdrehung verdünnter erfolgt für die verschiedenen Lichtstrahlen innerhalb einer Abnahme des Gehaltes an Aepfelsäure von 35 auf 25 %, wenn die Temperatur 20° C. beträgt, — lässt sich dies nach den Versuchen von N. Lepeschkin[2]) bei der Weinsäure nur sehr schwer erreichen. Bekanntlich vermindert sich die spec. Drehung der Rechtsweinsäure mit zunehmender Concentration der wässerigen Lösungen und mit abnehmender Temperatur; ferner nimmt der Betrag der auftretenden Aenderungen mit kleiner werdender Wellenlänge der Lichtstrahlen zu. Bei Lösungen, welche mehr als 20 % Weinsäure enthalten, treten ferner Anomalien in der Rotationsdispersion auf, indem die Drehung mit abnehmender Wellenlänge der Strahlen nicht stetig wächst, sondern für eine gewisse Farbe ein Maximum immer mehr in Einzelmoleküle, welche Rechtsdrehung besitzen, zerfallen.

Fällung von Oxalsäure neben Weinsäure als Kalksalz ist zum Zwecke der Trennung beider Säuren nicht zugängig, weil, wie im Fresenius'schen Laboratorium festgestellt wurde, die Weinsäure in essigsaurer Lösung fast vollständig als Calciumtartrat sogleich mit ausfällt[3]).

Ueber das blaue Salz der Fehling'schen Lösung. Orme Masson und B. D. Steele[4]) zeigten, dass wenn man genau 5 Moleküle Kaliumhydroxyd mit 4 Molekülen Kupfertartrat zusammenbringt, man eine vollständig neutrale Lösung erhält. Dieses so

1) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 313.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899, 1180.
3) Südd. Apoth.-Ztg. 1899.
4) Proceed. of the Chem. Soc. 15, S. 120.

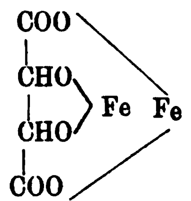
entstandene Salz, das wie bekannt mit tiefblauer Farbe in Wasser löslich ist, scheidet sich auf Zusatz von Alkohol vollständig ab und wird im Vacuum getrocknet. Auf Grund ihrer Analysen schreiben die Autoren ihm folgende Zusammensetzung zu: $K_2C_{12}H_8Cu_4O_{18} + 4\,H_2O$. Durch elektrolytische und chemische Untersuchungen verschiedener Art wurde weiterhin, was sehr interessant erscheint, festgestellt, dass in diesem Salze ein kupferhaltiges elektronegatives Radical vorhanden ist, und dass kein elektropositives Kupfer darin nachweisbar ist. Bei der Elektrolyse dieser Verbindung wird das metallische Kupfer erst durch eine in zweiter Linie auftretende Reaction, nämlich durch die frei werdenden Kaliumjonen, abgeschieden. Mit einer ganzen Anzahl von Salzen der Schwermetalle giebt diese Verbindung unlösliche blaue Niederschläge. Die freie Säure, in deren Molekül das elektronegative Kupfer enthalten sein müsste, konnte jedoch nicht erhalten werden, da es nicht gelang, dieselbe, ohne dass sofortige Zersetzung eintrat, aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen. Weiterhin gelang es den Verff. noch dadurch, dass sie einen Ueberschuss von Kaliumhydroxyd auf weinsaures Kupfer einwirken liessen, zu einem basischen Salze zu gelangen, das ebenfalls auf Zusatz von Alkohol sich aus seiner wässerigen Lösung abscheidet.

Kupferoxyd-Alkalitartrate und Fehlingsche Lösung; von Fr. Bullnheimer und E. Seitz[1]). Man nimmt gewöhnlich in der Fehlingschen Lösung einen Körper der Zusammensetzung $C_4H_2CuNa_2O_6$ an, da 1 Mol. Weinsäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali 1 Mol. Kupferhydroxyd in Lösung zu halten vermag. Man kann jedoch die Richtigkeit dieser Voraussetzung erst mit der Isolirung der Verbindung als erbracht ansehen. Es ist den Verff. auch gelungen, ein Kupferoxyd-Natriumtartrat $C_4H_2Na_2CuO_6 + 2H_2O$ zu erhalten, worüber demnächst näher berichtet werden soll. Dieselben erhielten jedoch zunächst eine Anzahl gut krystallisirender Körper, in denen Kupferhydroxyd und Weinsäure im Verhältniss von 1 : 2 und nicht von 1 : 1 enthalten sind; erstere sollen als Kupferoxyd-Alkaliditartrate bezeichnet werden. Kupferoxyd-Natriumditartrat $C_4H_2O_6CuNa_2 + C_4H_2O_6Na_4 + 13\,H_2O$. 12 Theile Weinsäure, 16 Theile Aetznatron, 9 Theile Kupferhydroxyd und 30 Theile Wasser werden einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, die dunkelblaue Lösung vom Ungelösten abfiltrirt. Das Filtrat wird mit 120 Theilen Alkohol gemischt und dann ruhig stehen gelassen, bis zwei Schichten sich gebildet haben. Die obere, alkoholische, hebt man ab und lässt den Rest im Exsiccator über Aetzkali zur Krystallisation kommen. Obige Verbindung krystallisirt in gut ausgebildeten, dem Kupfervitriol ähnlichen Krystallen, welche in gut verschlossenem Glase sich einige Tage unverändert halten. Kupferoxyd-Kaliumditartrat $C_4H_2O_6CuK_2 + C_4H_2O_6K_4 + 8\,H_2O$ wird ähnlich dargestellt. Die Krystalle sind härter und dunkler blau, wie die des vorigen Salzes. Cupritetr-

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899, 32, 2347.

ammoniumtartrat $C_4H_4O_6Cu(NH_3)_4 + 2\,H_2O$: Man löst weinsaures Kupfer in überschüssigem, concentrirtem Ammoniak und versetzt mit etwas Alkohol, so dass keine bleibende Trübung entsteht. Nach kurzem Stehen im Eisschrank krystallisirt die Verbindung in tiefblauen, fettglänzenden Schuppen aus. Kupferoxyd-Cupritetrammoniumtartrat $C_4H_2CuO_6Cu(NH_3)_4$: Fünf Theile Ammoniumtartrat, 6 Theile Kupferhydroxyd, 25 Theile Wasser und einige Theile Salmiakgeist mischt man, lässt 2—3 Stunden stehen und giebt soviel von einer Mischung aus Ammoniak und Methylalkohol hinzu, dass die Flüssigkeit gerade beginnt, trübe zu werden. In der Kälte scheidet sich dann die Verbindung bald in kleinen, lazurblauen Kryställchen aus.

Ueber die Einwirkung von Weinsäure und Citronensäure auf Eisen. Bei Versuchen, anorganische und organische Säuren auf gasvolumetrischem Wege durch Messung der bei der Einwirkung auf Eisen entwickelten Wasserstoffmenge zu bestimmen, fand K. Ulsch[1]), dass Weinsäure und Citronensäure mehr Wasserstoff entwickelten, als der Ersetzung ihrer Carboxylwasserstoffatome entsprach. Schwierigkeiten bei den Versuchen bereitete die langsame Einwirkung der Säure auf Eisen. Verf. kam schliesslich unter Anwendung eines Schüttelapparates zum Ziele, indem er 25 cc $^1/_{10}$-Normal-Weinsäure und 75 cc $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure mischte und davon 10 cc $1^1/_2$ Stunden lang mit platinirtem Eisenpulver schüttelte. Dann blieb das entwickelte Gasvolumen constant und betrug statt 11,025 cc 13,93 cc. Davon sind 8,27 cc auf die 7,5 cc Schwefelsäure zu rechnen, sodass die 2,5 cc Weinsäure 5,66 cc Wasserstoff entwickelt haben. Da dies die doppelte Menge ist, als Carboxylwasserstoff vorhanden ist, so ist auch der Wasserstoff der Alkoholhydroxyle ersetzt, und das Salz hat die Zusammensetzung:



Bei der Citronensäure war das Verhältniss des entwickelten Wasserstoffvolums zum berechneten, wie 4:3, so dass auch hier noch das Hydroxylwasserstoffatom ersetzt ist, und die Formel des Salzes ist:

$CH_2—COO$
$C<^{O}_{COO} > Fe\ Fe$
$CH_2—COO$

1) Chem.-Ztg. 1899, S. 658.

g. Ester höherer Fettsäuren (Fette).

Die *Reinigung von pflanzlichen Oelen* mittelst ozonisirter Luft wird von E. Ronco[1]) recht günstig beurtheilt. Beim Durchleiten der letzteren durch erwärmtes Leinöl verliert dasselbe seine schleimigen Verunreinigungen, behält aber seine sämmtlichen Eigenschaften und wird nur etwas dickflüssiger. Für die Reinigung von 1000 kg Oel sind im Durchschnitt 310—315 cbm ozonisirte Luft erforderlich, welche mittelst des Ozonisators von Yarnold für etwa 1,60 Mk. gewonnen werden können. Palmöl, Baumwollsamenöl, Colzaöl u. s. w. können in ähnlicher Weise gereinigt werden wie Leinöl.

Oleum Crotonis. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des officinellen Oeles sind von W. Dulière[2]) eingehend mit nachfolgenden Ergebnissen untersucht worden: Dichte bei 15° C. = 0,9437, bei 100° = 0,8874 (Correctionsfactor für 1 Grad = 0,000657); Löslichkeit in 92%igem Alkohol = 1:63; kritische Lösungstemperatur nach Crismer = 54,8°; Brechungsindex nach Zeiss = 77,5 bei 27° C., nach Amagat und Jean = + 35 bei 22°; Burstyn'sche Säurezahl = 21,8; Verseifungszahl = 215,6; Reichert-Meissl'sche Zahl = 12,1; Jodzahl = 100,37 bis 101,91 nach 2 Std. (103,63 bis 104,39 nach 12 Std.); Jodzahl der Fettsäuren = 111,23 bis 111,76 nach 2 Std.; Acetylzahl = 38,64; Erstarrungspunkt der Fettsäuren = 16,4 bis 16,7°. Kalt ausgepresstes und mittelst Petroläther extrahirtes Crotonöl verhalten sich gleich, während warm ausgepresstes oder aus nicht entschälten Samen gewonnenes Oel sich durch Färbung, Säurezahl und Alkohollöslichkeit etwas unterscheiden. Der qualitative Nachweis von Ricinusöl durch Ueberführen der Ricinoleïnsäure in Sebacinsäure ist scharf bei guter Ausführung; ebenso geeignet ist die Bestimmung der Acetylzahl, welche für beide Oele weit auseinanderliegt. Ein Gehalt an Kohlenwasserstoffen, die durch einen Wasserdampfstrom abgetrieben werden können, ergiebt sich bei der Verseifung.

Zerlegen von Fetten oder Oelen in Glycerin und Fettsäuren. Zur Zerlegung von Fetten oder Oelen in Glycerin und Fettsäuren werden zunächst folgende Verbindungen hergestellt. 1. Oelsäure oder ein neutrales Oel wird mit einem Ueberschusse von conc. Schwefelsäure behandelt, am besten bei einer Temperatur nahe dem Siedepunkte des Wassers; dann fügt man Wasser hinzu und schöpft die Verbindung ab. 2. Eine Fettsäure, z. B. Oelsäure, wird mit einem Gliede der aromatischen Reihe, z. B. Benzol, gemischt. Das Gemisch wird mit Schwefelsäure behandelt und stehen gelassen, worauf die gebildete Verbindung nach oben steigt. Nun wird eine kleine Menge jeder der vorstehenden Massen mit dem geschmolzenen Fett oder Oel gemischt, Wasser wird zugefügt

1) L'Ind. électro-chim. 1899, 46; Chem.-Ztg. 1899, Rep. 181.
2) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 235.



und das Ganze einige Zeit gekocht, am besten mittelst directen Dampfes. Nach dem Kochen werden das Glycerin und Wasser von dem Boden des Gefässes abgezogen. Engl. Pat. 4741. E. Twitchell, Cincinnati[1]).

Ueber Oleodistearin und die Jodzahl. Nach Untersuchungen von R. Heise liegt dem Mkanifett, dem Samenfett des ostafrikanischen Talgbaumes (Stearodendron Stuhlmanni Engl.), in der Hauptsache eine einheitliche chemische Verbindung zu Grunde, welche Verf. als Oleodistearin anspricht. Rob. Henriques und H. Künne[2]) erhielten aus einer Anzahl aufeinander folgender Krystallisationen des Fettes aus Aether-Alkohol schneeweisse, kleine, engverwachsene, ziemlich leicht in Aether, dagegen schwer in Alkohol lösliche Krystalle, welche stets scharfe Schmelzpunkte, und zwar für die krystallisirte Substanz innerhalb sieben Krystallisationen 43,5 bis 46°, für die vorher geschmolzene Substanz 37,5 bis 40° ergaben. Auch bei Krystallisationen der gereinigten Substanz aus absolutem Alkohol und aus Eisessig änderten sich der Schmelzpunkt und die Eigenschaften nicht. Die Verff. bestimmten ausserdem von den einzelnen Krystallisationen noch die Jodzahl und konnten auf Grund der hierbei erhaltenen Werthe, welche zwischen 28,6 und 31,5 schwankten, die Angabe Heise's, dass einheitliches Oleodistearin vorlag, bestätigen. Es gelang den Verff. ferner verhältnissmässig leicht, das Oleodistearin annähernd quantitativ in seine Chlorjodverbindungen überzuführen, indem man nach 6stündigem Stehen der Chloroformlösung des Glycerids mit überschüssiger Waller'schen Lösung (Jod in Chlorjod) zu der klaren Flüssigkeit allmählich Alkohol setzte. Die Analyse der aus Aether-Alkohol umkrystallisirten und rein gewonnenen, aus feinen weissen Nädelchen bestehenden Substanz ergab das Vorhandensein eines Chlorjod-Oleodistearins: $C_{57}H_{108}O_6 . JCl$. Dasselbe sieht äusserlich dem Oleodistearin täuschend ähnlich, löst sich leicht in Chloroform, Aether, Essigester und Aceton, ziemlich schwer in Aether-Alkohol und sehr wenig in Alkohol, selbst in kochendem. Der Schmelzpunkt liegt bei 44,5 bis 45,5°; die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz schmilzt bei 41,5 bis 42,5°. Man erhält dieselbe Verbindung auch, wenn man eine ätherische Lösung des Oleodistearins mit alkoholischer Chlorjodlösung stehen lässt. Dieses vorerwähnte Chlorjodadditionsproduct ist von grösster Beständigkeit; weder durch Kochen mit verdünnten Säuren, noch durch langes Liegen am Lichte wird Halogen abgespalten, dagegen fanden die Verf., dass es durch Kochen mit organischen Basen (Anilin oder Chinolin) das ganze Halogen verliert. Eingehendere Versuche ergaben, dass sich letzterwähnter Vorgang wahrscheinlich nach der Gleichung: $C_{57}H_{108}O_6 . JCl + C_6H_7N = C_{57}H_{108}O_6 + C_6H_6NCl . HJ$ abspielt. Durch salpetrige Säure wird das Oleodistearin in das isomere Elaïdodistearin ver-

1) Durch Chem.-Ztg 1899, S. 572.
2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1899, 387.

wandelt, welches äusserlich völlig dem Oleodistearin gleicht, aber in allen Lösungsmitteln noch schwerer löslich ist als letzteres; Schmelzpunkt 61° für die krystallisirte, sowie für die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz. Dasselbe bildet ebenfalls mit Chlorid ein Chlorjodelaïdodistearin; Schmelzpunkt 57 bis 58° für die krystallisirte sowohl, als auch für die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz. (Weiteres über Fette siehe in dem Abschnitte „Chemie der Nahrungs- u. Genussmittel".)

h. Cyanverbindungen.

Darstellung von Cyaniden und Stickstoffverbindungen. Leitet man ein Gemisch von 80 l Ammoniakgas, 2000 l Kohlenwasserstoffen und 200 l Stickstoff langsam durch glasirte Porcellanröhren, in denen Kohle auf 1000 bis 1100° C. erhitzt ist, so wird zuerst Ammoniumacetylid: $(NH_4)_2C_2$ gebildet, welches durch Verbindung mit freiem Stickstoff in Ammoniumcyanid: $CN.NH_4$ übergeht. Die Gase werden dann durch alkoholische Kali- oder Natronlauge geführt, wodurch sich Kalium- oder Natriumcyanid bildet und Ammoniak frei wird. Dieses wird durch Wasser absorbirt. Die Gase kommen dann zum Wiedergebrauche zurück in den Gasometer. Ferrocyanide erzeugt man durch Einbringen von Eisenfeilspähnen in den Apparat, in welchem Kaliumcyanid gebildet wird. Um Berlinerblau zu erhalten, leitet man das Ammoniumcyanid in eine verdünnte Lösung von Eisen in Salzsäure bei 60° C. Das Berlinerblau fällt als Pulver und das Ammoniumchlorid gewinnt man durch Krystallisation. Dieses Verfahren von Lance und Bourgade[1]) ist anwendbar für alle Stickstoffverbindungen, die sich direct oder durch Umwandlung vom Cyan und Ammoniak ableiten lassen.

Für den *Nachweis und die Bestimmung von Sulfocyaniden (Rhodansalzen) im technischen Cyankalium* empfiehlt Lövy[2]) eine 5 %ige Lösung von Natriumnitroprussiat, mittelst der man noch bis zu 0,005 % Sulfid entdecken kann. Für die quantitative Bestimmung versetzt man 100 cc einer Lösung von 10 g des Cyankaliums in 500 cc Wasser und ebenso 100 cc einer gleich starken Lösung von chemisch reinem Cyankalium mit je 1 cc der Prussiatlösung und stellt dann die Vergleichslösung mittelst Natriumsulfidlösung, deren Titer durch Zinklösung festgestellt ist, auf den entsprechenden Farbenton ein. Die Grenzen günstigster Beobachtung liegen bei 0,0005 und 0,0015 % S.

Wasserstoffsuperoxyd als Gegenmittel bei Vergiftungen durch Blausäure. Als ein ausgezeichnetes Gegenmittel bei Vergiftungen durch Blausäure hat sich Wasserstoffsuperoxyd bewährt. J. Loevy[3]) Johannesburg empfiehlt daher, in allen Werken, in welchen der-

1) Chem.-Ztg. 1899, 273. 2) Chem.-Ztg. 1899, 414.
3) Journ. of the Chem. and Metallurg. Society.

artige Vergiftungen möglich sind, Wasserstoffsuperoxyd, destillirtes Wasser und eine Pravazsche Spritze vorräthig zu halten und das Personal in der Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds zu unterrichten. Man benutzt eine 2%ige Lösung zur subcutanen Injection. Wichtig ist, dass das Wasserstoffsuperoxyd möglichst bald nach stattgehabter Vergiftung injicirt wird.

Von G. Craveri[1]) ist die *Persulfocyansäure* $H_2(CN)_2S_3$ sehr warm als Ersatz des Phosphors in der Zündhölzchenfabrikation empfohlen worden. Dieselbe ist beständig gegen Schlag, lässt sich leicht pulverisiren und mit den emulgirenden Substanzen mischen, ist völlig ungiftig, und im Verhältniss zum Phosphor wohlfeiler. Die aus der Reinigung des Leuchtgases herstammenden Laming'schen Massen, sowie die Rückstände der Sodafabrikation u. s. w. sind billige Rohstoffe zur Gewinnung der Persulfocyansäure.

Ferrocyankalium als Urmaass für die maassanalytische Eisenbestimmung. Nach einer Zusammenstellung der bisher empfohlenen Urmaasse empfiehlt K. Schröder[2]) das Ferrocyankalium. Das von Merck als garantirt rein bezogene Product enthielt noch eine geringe, practisch nicht mehr in Betracht kommende Menge Chlor. Zur vollständigen Reinigung desselben stellt man sich auf siedendem Wasserbade eine gesättigte Lösung her, bringt sie nach schneller Filtration unter beständigem Rühren zum Erkalten, saugt die Salzmasse auf einem grossen Trichter ab, concentrirt die Mutterlauge zu nochmaliger Krystallisation, trocknet die vereinigte Salzmasse etwa 24 Stunden bei Zimmertemperatur zwischen Fliesspapier, digerirt dann mit absolutem Alkohol, saugt ab und trocknet 48 Stunden zwischen Fliesspapier. Das Krystallmehl wird in braunen oder schwarzen Flaschen aufbewahrt und hat genau die Zusammensetzung $K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O$, wie durch indirecte oder directe Bestimmung des Wassergehaltes oder des Eisengehaltes leicht controlirt werden kann. Die Zersetzung des Ferrocyankaliums erfolgt durch concentrirte Schwefelsäure. spec. Gew. 1,84, vermuthlich nach den Gleichungen:

$$2\,K_4Fe(CN)_6 + 22\,H_2SO_4 + 12\,H_2O = 2\,FeSO_4 + 8\,KHSO_4 + 12\,NH_4HSO_4 + 12\,CO;$$

$$2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2\,H_2O.$$

3—5 g Ferrocyankalium werden hierzu in einem Jenaer 500 cc-Kolben mit 20—25 cc Schwefelsäure übergossen, über freier Flamme so erhitzt, dass die Flamme den Boden nicht berührt, nach erfolgter klarer Lösung die Flamme verstärkt und nach dem Nachlassen der stürmischen CO-Entwicklung eine halbe Stunde in lebhaftem Sieden erhalten, abgekühlt, 25 cc Wasser und 10—15 cc HCl, spec. Gew. 1,19, zugesetzt und nochmals zum Sieden erhitzt. Nach 5—10 Minuten ist die Lösung klar, enthält nur Eisenoxyd und ist zur Titration fertig, namentlich für das

1) Bull. chim. farmac.; Chem.-Ztg. 1899, Rep. 266.
2) Chem. Centralbl. 1899, II, 272.



Reinhardt'sche Verfahren. Die Vorzüge des Ferrocyankaliums sind unbegrenzte Haltbarkeit des leicht rein zu erhaltenden Salzes, einfache Vorbereitung zur Titration, durchaus gleichmässige Beschaffenheit des Krystallmehles, geringer Eisengehalt bei hohem Molekulargewicht des Salzes.

Ueber ein Isomeres des Ferricyankaliums. Die Feststellung der quantitativen Zusammensetzung des nach der Methode von Skraup dargestellten Isomeren des Ferricyankaliums ist J. Locke und H. Edwards[1]) gelungen. Bei der Darstellung führten sie die Operation in Eiswasser weiter, sobald Aufbrausen von Cyanchlorid erfolgte, da dies ein Zeichen von Zersetzung ist. Aus der filtrirten Reactionsflüssigkeit wurde dann bei —20° C. durch Alkohol ein dicker krystallinischer Niederschlag erhalten. Die wässrige Lösung derselben ist in auffallendem Lichte grün, in durchfallendem von eigenthümlich röthlicher Farbe. Beim Kochen mit Ammoniak bildet sich nur wenig Eisenhydroxyd und Ferrocyankalium, wodurch erwiesen ist, dass Skraup's Körper ein Zersetzungsproduct war. Bei der Analyse ergab sich, dass die gefundenen Zahlen einem Ferricyankalium mit 11,83 % Wasser entsprachen. Beim Trocknen über Schwefelsäure reducirt sich der Wassergehalt auf 1 Molekül, welches nicht als Constitutionswasser angesehen werden darf, sondern diese Verbindung muss als ein Isomeres des Ferricyankaliums betrachtet werden, da ihre Reactionen von denen des normalen Ferricyankaliums verschieden sind. Dieses β-Ferricyankalium ist in reinem Zustande ein sehr leichtes, voluminöses Pulver von reiner Olivenfarbe, leicht wasserlöslich und schwach nach Cyan riechend. Die Krystalle unterscheiden sich durch Form und Glanz von denen des α-Ferricyankaliums. Durch Reduction mit Natriumamalgam wurde es zu Ferrocyankalium reducirt und mit Kaliumpermanganat titrirt, und der Cyangehalt mit der Berechnung in Uebereinstimmung gefunden. Mit Wismuthnitrat giebt es keinen Niederschlag, wohl aber mit Zinnchlorid; das Blei-β-ferricyanid ist viel löslicher als die α-Verbindung. Das Silber-β-ferricyanid wird quantitativ als brauner, flockiger Niederschlag erhalten, geht aber leicht durch Kochen mit Wasser in die α-Modification über. Die freie β-Ferricyanwasserstoffsäure konnte nicht erhalten werden.

Ueber die Theorie der Wirkung des Kohlenoxyds auf in Lösung befindliches Kaliumferrocyanid; von J. A. Muller[2]). Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz in einer CO-Atmosphäre entsteht einer früheren Mittheilung des Verf. zufolge nach der Gleichung: $K_4Fe(CN)_6 + CO + H_2O = K_3Fe(CN)_5CO + NH_3 + HCOOK$ Kaliumkarbonylferrocyanid. Die Ausbeute steigt bei Anwesenheit eines geringen Ueberschusses an CO unter den günstigsten Bedingungen (Erhitzen auf 130—135°) nicht über 90 % und nimmt erst dann zu, wenn der Ueberschuss

1) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 123.
2) Bull. de la Soc. chimic. de Paris (3) 21, 472/75.

des CO ein bedeutenderer wird. Der nahe liegende Schluss, dass diese Reaction durch eine Umkehrung derselben: 4 $K_3Fe(CN)_5CO$ + 4 H_2O = 3 $K_4Fe(CN)_6$ + 4 CO + $Fe(HCO_3)_3$ + 2 NH_3 begrenzt wird, findet durch die Versuche des Verf. seine Bestätigung nicht. Im Gegentheil ist die Beständigkeit des $K_3Fe(CN)_5CO$ bei 130 bis 135° eine sehr grosse und bedeutend grösser als die des $K_4Fe(CN)_6$. Es geht also die Bildung des $K_3Fe(CN)_5CO$ in der That durch Abspaltung einer KCN-Gruppe aus dem $K_4Fe(CN)_6$-Molekül während des Erhitzens vor sich, die sofort durch 1 CO ersetzt und ihrerseits durch 2 H_2O in NH_3 und HCOOK überführt wird. Die Gegenwart von freiem CO und von Wasser ist zur Bildung des $K_3Fe(CN)_5CO$ unbedingt erforderlich.

Ueber die Trennung der Ferrocyanide im Gemisch mit Karbonylferrocyaniden und über die Bestimmung dieser Verbindungen; von J. A. Muller[1]). Bestimmung der Ferrocyanide: Man fällt eine mit HNO_3 oder Essigsäure schwach angesäuerte, verdünnte Lösung der Ferrocyanide (0,4—0,5 %ig) mit Pb-Nitrat oder -Acetat, filtrirt den Niederschlag nach 12 Stunden ab, wäscht ihn mit heissem Wasser aus und trocknet ihn. Filter und Niederschlag werden darauf getrennt in einem Pt-Tiegel mit einer Mischung von 5 Theilen conc. H_2SO_4 und 3 Theilen Wasser abgeraucht und die Rückstände im Muffelofen bis zur Dunkelrothgluth geglüht. Durch Multiplication des Gesammtgewichts der Glührückstände (Fe_2O_3 + $PbSO_4$) mit 0,5378 erhält man dasjenige des Ferrocyankaliums. Bestimmung der Karbonylferrocyanide: Die verdünnte, mit Essigsäure angesäuerte Lösung wird mit Cu-Acetat gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen wie oben mit H_2SO_4 abgeraucht und bis zur völligen Verbrennung des Kohlenstoffs geglüht. Hierauf wird der Rückstand in rauchender HCl gelöst, aus der mit Wasser verdünnten Lösung das Cu als CuS gefällt und letzteres nach der Rose'schen Methode in Cu_2S verwandelt und gewogen. Das Gewicht, mit 2,787 multiplicirt, ergiebt das des Kaliumkarbonylferrocyanids. Zur Trennung der Ferrocyanide von den Karbonylferrocyaniden fällt man die verdünnte, mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung mit Pb-Acetat in geringem Ueberschuss, lässt den Niederschlag im Dunkeln absitzen, hebt die klare Flüssigkeit vorsichtig mit einer Pipette ab, filtrirt sie wenn nöthig und fällt in ihr das Karbonylferrocyanid durch Cu-Acetat. Der Bleiniederschlag, der eine gewisse Menge des Karbonylferrocyanids enthält, wird durch zweimal zu wiederholendes Lösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen mit Essigsäure von diesem befreit, darauf völlig ausgewaschen und wie oben weiter behandelt. Das in der von den Bleiniederschlägen abgegossenen Flüssigkeit und im Waschwasser enthaltene Karbonylferrocyanid wird durch Cu-Acetat gefällt, mit dem ersten Cu-Niederschlag vereinigt, ausgewaschen und nach der oben angegebenen Methode bestimmt.

---

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 475/77.

Unterscheidung von Quecksilbercyanid und Quecksilberoxycyanid; von Willy Wobbe[1]). Die Angaben v. Pieverlings[2]) über die Unterscheidung von Quecksilbercyanid und Quecksilberoxycyanid enthalten mit Ausnahme der Reaction mit Kaliumjodid — und hier ist die Concentration der Kaliumjodidlösung zu hoch gewählt — keine Angaben über die Stärke der anzuwendenden Cyanid- und Oxycyanidlösungen. Bei der Untersuchung kommt es aber auf die Concentration der Lösungen nicht unwesentlich an. Verf. schlägt folgende Charakteristik für Quecksilberoxycyanid vor: Hydrargyrum oxycyanatum [$HgO . Hg(CN)_2$] bildet ein mikrokrystallinisches, weisses Pulver, das einen schwach gelblichen Stich besitzt und gegen empfindliches Lackmuspapier schwach alkalisch reagirt. Seine Lösung (1=20) wird durch Gerbsäure gefällt und von Stannochloridlösung reducirt. Mit Ammoniak giebt sie einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Auf Zusatz von Natriumphosphat und Ammoniak entsteht eine in überschüssigem Ammoniak verschwindende Trübung. Ebenso verhält es sich gegen Kaliumchromat und Ammoniak. Wird eine 5 %ige Mercurioxycyanidlösung mit 5 %iger Kaliumjodidlösung tropfenweise versetzt, so färbt sich die Mischung gelb und auf Zusatz von Ammoniak roth, um nach einiger Zeit einen rostbraunen, in Kaliumjodidlösung löslichen Niederschlag abzuscheiden. Schwefelwasserstoffwasser, sowie Schwefelammonium scheiden schwarzes Quecksilbersulfid ab. Bemerkenswerth ist auch das Verhalten der Oxycyanidlösung gegen 5 %ige Silbernitratlösung. Giebt man nämlich zu einer Cyanid- und einer Oxycyanidlösung Silbernitrat hinzu, so entsteht in beiden Fällen eine mehr oder weniger starke Trübung, die auf Zusatz von Ammoniak bei der Cyanidlösung sofort verschwindet und eine klare, wasserhelle Flüssigkeit giebt, während die Oxycyanidfällung mit der gleichen Menge Ammoniak behandelt, eine Verstärkung des Niederschlages zeigt. Dieser letztere Niederschlag ist erst in grossem Ammoniaküberschuss löslich, und seine Lösung zeigt eine deutliche Opalescenz.

Hydrargyrum oxycyanatum; von v. Pieverling[3]). Die ausserordentliche Verschiedenheit, welche das Verhalten der im Handel befindlichen, als Hydrargyrum oxycyanatum schlechtweg bezeichneten Präparate sowohl in Bezug auf chemische Zusammensetzung, als auch in Bezug auf ihre antiseptischen und antibacteriellen Leistungen zeigte, gab Veranlassung, dass Quecksilberoxycyanid näher zu untersuchen. Es wurde festgestellt, dass selbst die als „purum crystallisatum" bezeichneten Präparate, fast ausnahmslos ein Gemenge darstellen, bestehend aus Oxycyaniden der Formel $HgO . Hg(CN)_2$ und $(3 HgO) . Hg(CN)_2$ im günstigen, oder Gemenge von dem erst bezeichneten Oxycyanid, von unverändertem Quecksilbercyanid und dem Doppelsalz des letzteren mit dem Oxycyanid $HgO . Hg(CN)_2$ im weniger günstigen Falle. Die



1) Pharm. Centralh. 1898, S. 934. 2) dies. Ber. 1898, S. 322.
3) Pharm. Centralh. 1899, S. 22.

vom Verf. seiner Zeit[1]) angegebenen Reactionen beziehen sich auf ein Präparat von ganz bestimmter Zusammensetzung, nebenbei bemerkt, auf gesättigte Lösungen desselben. Weitere Mittheilungen werden nach Abschluss von bacteriologischen Untersuchungen gemacht werden. Zur Zeit sei nur bemerkt, dass ein für die Zwecke der Chirurgie geeignetes Quecksilberoxycyanid die Prüfung mit Kaliumjodidlösung, wie Verf. sie angegeben hat, unbedingt aushalten muss; ja die Reaction ist inzwischen sogar verschärft worden. Es müssen 3 cc Oxycyanidlösung (1 : 20), mit 3 aus einer Pipette fallenden Tropfen Kaliumjodidlösung (1 : 1) versetzt, gelb gefärbt werden.

Gehaltsbestimmung von Hydrargyrum cyanatum und oxycyanatum. An Stelle des sonst üblichen Verfahrens zur Analyse des Quecksilbercyanids (Quecksilber als Schwefelquecksilber und Cyanwasserstoff als Cyansilber) empfiehlt Vincent[2]) die Analyse nach folgenden Gesichtspunkten auszuführen: Erhitzt man Quecksilbercyanid mit Natronkalk, so wird das Quecksilber als Metall abgeschieden, während der Stickstoff in Form von Ammoniak entweicht. Das Quecksilber wird als solches gesammelt und gewogen, das Ammoniak dagegen in verdünnter titrirter Schwefelsäure aufgefangen und maassanalytisch bestimmt. Man kann also in einer Operation Quecksilber und Stickstoff bezw. Cyanwasserstoff bestimmen. Verf. fand, dass das Quecksilbercyanid des Handels in der Regel sehr rein ist. Dagegen empfiehlt es sich, die Oxycyanide des Handels in der angegebenen Weise zu prüfen, da diese häufig ungleichmässige Gemische aus Quecksilbercyanid und Quecksilberoxyd darstellen[3]).

i. Derivate der Kohlensäure.

Harnstoff hat A. Jouve[4]) nach neuem Verfahren erhalten und zwar durch mehrstündiges Erhitzen einer Lösung von Kohlenoxyd in ammoniakalischem Kupferchlorür auf 105° im Autoklaven: $CO + (NH_3)_2 = CO(NH_2)_2 + H_2$. Daneben erfolgt unter Kupferabscheidung eine Reaction im Sinne der Gleichung $H_2 + CuCl_2 = 2\,HCl + Cu_2$. In analoger Weise erhielt Jouve bei Anwendung von Anilin statt des Ammoniaks den Diphenylharnstoff und scheint das Verfahren allgemeine Gültigkeit für Amine der Fettreihe und der aromatischen Reihe zu haben.

Beiträge zur Kenntniss des Amidoguanidins lieferte J. Thiele[5]) mit mehreren seiner Schüler. Das Amidoguanidin

$$C\begin{cases}NH.NH_2\\=NH\\NH_2\end{cases}$$

1) dies. Ber. 1898, S. 322. 2) Journ. de Pharm. et Chim. 1899, 537.
3) Pharm. Ztg. 1899, No. 76.
4) Compt. rend. 128, 114. 5) Lieb. Ann. Chem. 1897, 302, 275—332.

condensirt sich mit Aldehyden und Ketonen je nach der Constitution derselben in verschiedener Weise. Mit Mono- und Trichloraldehyd erhält man als erste Reactionsproducte normale Hydrazone, z. B.: $Cl . CH_2 . CH = N . NH . C\begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$ und $Cl_3 C . CH = N . NH . C\begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$, die indess sehr unbeständig sind. Das Condensationsproduct mit Chloral (Trichloraldehyd) geht leicht unter Abspaltung von Salzsäure in Amidoguanidinglyoxylsäure $HOOC . CH = N . NH . C\begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$ über.

Dichloraldehyd liefert überhaupt kein Monohydrazon, sondern geht direct in Glyoxalbisamidoguanidin über. o-Diketone und ähnlich constituirte Körper liefern ebenfalls nur Osazone. Von den β-Diketonen wurde das Acetylaceton in seinem Verhalten zu Amidoguanidin geprüft. Es liefert leicht ein Dihydrazon:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C = N . NH . C\begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix} \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_2 \\ \quad\;\; | \\ CH_3 . C = N . NH . C\begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}, \end{array}$$

welches aber leicht unter Abspaltung von Amidoguanidin in ein Pyrazolderivat, das Dimethylpyrazolkarbonamidin übergeht. Das als Repräsentant der γ-Diketone untersuchte Acetonylaceton lieferte auch ein Dihydrazon:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C = N . NH . C\begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix} \\ \quad\;\; | \\ \quad\; C_2H_4 \\ \quad\;\; | \\ CH_3 . C = N . NH . C\begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix} \end{array}$$

Auf die grosse Reihe der in dieser Weise dargestellten Körper, ihre Salze und ihre Derivate näher einzugehen, erscheint hier nicht erforderlich.

Guanidinsilber erhält man nach J. Thiele[1]) leicht als weissen flockigen Niederschlag, wenn man gleiche Moleküle Guanidinnitrat und Silbernitrat mit etwas weniger als einem Molekül Baryumhydroxyd fällt. Der Niederschlag ist leicht löslich in Säuren und Ammoniak und bildet vacuumtrocken ein graugelbes Pulver von der Zusammensetzung $CH_3N_3Ag_2 + H_2O$ oder $CH_5N_3 + Ag_2O$.

k. Derivate der Harnsäure.

Darstellung von Monoformaldehydverbindungen der Harn-

1) Lieb. Annal. Chem. 1898, 302, 334.

säure und ihrer Alkylderivate. Verbindungen der Harnsäure mit Formaldehyd finden sich in der Litteratur beschrieben von Cotton und von Tollens, Weber und Pott. Diese haben freie Harnsäure mit wässeriger Formaldehydlösung in der Wärme behandelt. Dabei erhielten Tollens und seine Mitarbeiter als Hauptproduct eine Diformaldehydharnsäure $C_5H_4N_4O_3 . 2CH_2O$, und auch Cotton scheint denselben Körper unter seinen Händen gehabt zu haben. Eine Monoformaldehydharnsäure ist bisher noch nicht dargestellt worden. Wie nun gefunden wurde, ist ein solches Condensationsproduct von der empirischen Formel $C_5H_4N_4O_3 . CH_2O$ unter gewissen Bedingungen leicht zu erhalten, indem man Formaldehyd auf die alkalische Lösung oder die Alkalisalze der Harnsäure einwirken lässt. Die Reaction scheint eine allgemeine zu sein auch für die mono- und dialkylirten Homologen der Harnsäure. Bisher wurden Condensationsproducte mit Formaldehyd erhalten aus Harnsäure, (3)-Monomethylharnsäure, (7)-Monomethylharnsäure, (9)-Monomethylharnsäure und (1.3)-Dimethylharnsäure. Die neuen Körper liefern bei der Reduction glatt alkylirte Harnsäuren nach der Gleichung: $R:NCH_2OH + 2H = H_2O + R:NCH_3$. Die Monoformaldehydverbindungen sollen als Ausgangsmaterial für die Darstellung pharmaceutischer Präparate Verwendung finden. D.R.-P. 102158. C. F. Böhringer & Söhne, Mannheim.[1]).

1. Kohlehydrate.

Bemerkenswerth ist ein von E. Dowzard[2]) angegebenes Verfahren zum *Nachweis und zur Bestimmung von Rohrzucker im Milchzucker.* Man misst die Drehung, versetzt mit Citronensäure, welche den Rohrzucker invertirt, den Milchzucker aber unverändert lässt und bestimmt nochmals die Drehung; letztere ist unverändert, wenn der Milchzucker rein war, dagegen geringer bei Gegenwart von Rohrzucker. Aus der Grösse der Abnahme lässt sich der Gehalt an Rohrzucker bestimmen.

Für die Alkoholprobe des *Milchzuckers* empfiehlt Fromme[3]) folgende Fassung: 1 g Milchzucker mit 10 cc Spir. dil. eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln macerirt, gebe, durch ein glattes Filter von 4 cm Durchmesser filtrirt, ein Filtrat, von welchem 8 cc nach Zusatz von eben so viel Alkohol absol. klar bleiben und nach dem Verdunsten im Wasserbade einen Rückstand von höchstens 0,05 g geben."

Zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung hat F. Freyer[4]) die von Ambühl empfohlene Vereinfachung geprüft, die darin be-

1) Durch Chem.-Ztg 1899, S. 426.
2) Proceed Chem. Soc., Chem. Centralbl. 1899. 642.
3) Caesar u. Loretz, Bericht 1899 Sept.
4) Ztschr. landw. Versuchst. 1899, 2, 30.

steht, dass die Reduction des Kupferoxyduls umgangen und letzteres nach dem Waschen mit Alkohol und Aether und nach dem Trocknen bei 100° direct gewogen wird. Nach Freyer findet man bei der Wägung als Cu_2O meistens einige $^1/_{10}$ mg mehr, was jedoch z. B. bei der Umrechnung auf 1 Liter, wie es beim Wein üblich ist, erst Differenzen in der zweiten Decimale ergiebt. Es genügt ein 10—15 Min. langes Erhitzen im Wassertrockenschranke vollkommen, wenn man, nachdem das Röhrchen heiss geworden ist, einige Augenblicke mittelst der Pumpe Luft durchsaugt und dann noch etwa 10 Min. im Trockenschranke belässt.

Ueber die Titration von Zuckerarten mit Fehling'scher Lösung; von N. Schoorl [1]). Zur sicheren und raschen Zuckerbestimmung mittelst Fehling'scher Lösung haben Lehmann (1897), später Riegler und Maquenne Methoden veröffentlicht; sie beruhen darauf, dass nach dem Kochen der Zuckerlösung mit Fehling'scher Lösung über dem abgeschiedenen Kupferoxydul in Lösung gebliebene Kupfer als CuJ quantitativ zu bestimmen. Die den verschiedenen Methoden anhaftenden Unvollkommenheiten will Verf. durch folgenden Gang beseitigen: In einem Erlenmeyer'schen Kolben von 200 cc Inhalt werden pipettirt 10 cc Fehling'scher Kupferlösung und 10 cc Fehling'scher Seignettesalzlösung, dazu wird gegeben der zu bestimmende Zucker (von Glukose oder invertirter Saccharose höchstens 90 mg, von Lactose höchstens 130 mg) und zu 50 cc mit Wasser aufgefüllt. Die Flüssigkeit wird auf dem Drahtnetz über der Flamme erwärmt und vorsichtig 2 Minuten (bei Lactose 5 Minuten) im Kochen gehalten, dann schnell abgekühlt. Darauf werden 10 cc einer 20%igen Jodkaliumlösung zugemischt und 10 cc verdünnte Schwefelsäure (1 $^1/_2$ Vol. concentr. Säure zu 10 Vol. verdünnt). Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $CuSO_4 + 4HJ = CuJ + J + H_2SO_4$. Man titrirt nun sofort mit Zehntel-Natriumthiosulfatlösung bis die Flüssigkeit eine lichtbraune Farbe zeigt. Nachdem man dann tropfenweise unter beständigem Umschwenken 5 cc verdünnte Stärkelösung (4 g Stärke auf 100 cc Glycerin) zugesetzt hat, wird weiter titrirt bis zum Farbenumschlag von Lichtblau in Rahmgelb. Die ganze Arbeit ist in 10—15 Minuten beendigt. Die Vortheile dieser Methode sind: 1. Es wird ein Uebermaass von Schwefelsäure vermieden, 2. das abgeschiedene Kupferoxydul hat keine Gelegenheit, sich in Oxyd zu verwandeln, 3. dasselbe braucht nicht abfiltrirt werden. Verf. hat auf dem Versuchswege unter jedesmaliger Benutzung von 20 cc Fehling'scher Lösung in einer Tabelle die Verhältnisszahlen von Natriumthiosulfatlösung zu den verschiedenen Zuckerarten festgestellt.

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Natriumsaccharat. An Stelle des sonst üblichen Chlornatriums bedient sich A. Schücking [2]) einer 0,03%igen Lösung

---

1) Nederl. Tijdschr. vor Pharm. Chemie en Toxicol., Juli 1899.
2) Therap. Monatsh. 1899, No. 12.



Anzahl cc 1/10-Natrium-thio-sulfatlös	mg Lactose	mg Glukose	mg Saccharose	Anzahl cc 1/10-Natrium-thio-sulfatlös.	mg Lactose	mg Glukose	mg Saccharose
1	4,5	3,2	3,1	15	70,1	49,3	48,2
2	9,0	6,3	6,2	16	75,0	52,8	51,6
3	13,6	9,4	9,3	17	80,0	56,3	55,1
4	18,1	12,6	12,4	18	85,0	59,8	58,7
5	22,7	15,9	15,6	19	90,0	63,3	62,3
6	27,3	19,2	18,8	20	95,0	66,9	65,9
7	31,9	22,4	22,0	21	100,0	70,7	69,6
8	36,5	25,6	25,2	22	105,1	74,5	73,3
9	41,1	28,9	28,4	23	110,4	78,5	77,1
10	45,8	32,3	31,7	24	115,9	82,6	80,9
11	50,6	35,7	35,0	25	121,6	86,6	84,7
12	55,4	39,0	38,3	26	127,5	90,7	88,6
13	60,3	42,4	41,6	27	133,8	94,8	92,5
14	65,2	45,8	44,9				

von Natriumsaccharat, welcher noch 0,7 % Kochsalz zugesetzt wird in Fällen starken Kräfteverfalles nach Blutungen zu subcutanen Injectionen, und hat damit sehr gute Resultate erzielt. Das Natriumsaccharat ist bekanntlich ein Additionsproduct von Zucker und Natrium und hat die Formel $C_{12}H_{21}O_{11}Na$. Man erhält es aus einer mit Aetznatron vermischten Zuckerlösung durch Zusatz von Alkohol als einen halbflüssigen, mit neuem Alkohol allmählich fest und hart werdenden Niederschlag. Schücking beschreibt das von ihm angewendete Präparat als gelatinöse Verbindung, die nicht süss, eher laugenartig oder bitter schmeckt, sich in Wasser, Zuckerwasser und Alkohol löst und für Metalloxyde ein erhebliches Lösungsvermögen besitzt. Die Verbindung zeigt in den Lösungen grosse Beständigkeit. Sorgfältig gereinigt und getrocknet stellt es ein weissliches Pulver dar.

Ferrum oxydatum lactosaccharatum. Unter diesem Namen bringt Apotheker Arthur Hübler in Dresden-N. seit kurzer Zeit ein dem Ferrum oxydatum saccharatum entsprechendes, jedoch mit Milchzucker an Stelle von Rohrzucker hergestelltes Präparat mit einem Gehalte von 0,25 % Eisen (als Metall berechnet) in den Handel.

Ueber die Cobaltverbindungen der Saccharose und Glykose machte W. Herzog [1]) folgende Beobachtungen. Die von Papasogli [2]) angegebene Unterscheidung von Saccharose und Glykose ist nicht anwendbar, da die Violettfärbung, welche mit Saccharose, Cobaltsalz und Alkali entsteht, nicht beständig ist, und schon nach kurzer Zeit in ein schmutziges Graugrün übergeht. Die entstandene Färbung beruht nicht auf einer Cobaltsaccharatbildung, da nach Ansäuerung mit Essigsäure die Rosa-

1) Chem. Ztg. 1899, 627.
2) Pharm. Centralh. 1899, 283; siehe dies. Ber. Abschnitt VI unter „Zucker".

farbe des Cobaltsalzes (Sulfat, Nitrat) wieder auftritt, während Cobaltacetat gelb gefärbt ist. Man könnte an eine Doppelverbindung zwischen Alkalisaccharat und Cobaltsalz denken. Von den Cobaltsalzen liefert das Nitrat die beständigste Färbung, weniger beständige Cobaltchlorür, am wenigsten beständige das Sulfat. Die Kalisaccharate geben beständigere Reaction, als die Natronsaccharate. Auch mit Ammoniak entsteht die Färbung, und ist die beständigste von allen. Bei grösserem Zusatz von Alkali und Cobaltsalz, als Papasogli vorschreibt, giebt es Niederschläge, die ihre Farbe von Violett in Dunkelgrün ändern; bei Verwendung von Ammoniak löst sich der Niederschlag wieder. Glykose giebt einen dunkelblauen Niederschlag, der im Anfang etwas in's Violette geht. Die Ammoniakverbindung ist intensiv violett und wird beim Kochen noch dunkler. Verf. räth davon ab, die Methode Papasogli's als sichere Unterscheidung der beiden Zuckerarten zu verwenden, da die Färbungen zu ähnlich seien, noch mehr davon, damit Rohrzucker neben Traubenzucker nachweisen zu wollen. — Nach Versuchen, die auf Grund dieses Artikels vom Ref. der Pharm. Centralh. angestellt worden sind, ist die Violettfärbung in reiner Rohrzuckerlösung beständig (über 48 Stunden), während die Blaufärbung der Dextroselösung innerhalb 5—10 Minuten in ein helles Gelbgrün übergeht, sodass die Unterscheidung der reinen Zuckerarten nach dieser Methode einwandfrei erscheint. Ein Zusatz von weniger als 1 % Saccharose neben 10 % Dextrose ist nicht zu erkennen. Beim Vorhandensein von mindestens 1 % Saccharose neben 10 % Dextrose geht die Anfangs mehr violette Färbung langsamer in die Grünfärbung über, als in reiner Dextroselösung. Nach 2 Minuten hat die Rohrzuckerhaltige Lösung noch einen grauvioletten Ton, während reine Dextroselösung bereits rein grün gefärbt ist. Die Färbungsunterschiede sind in Mischungen nicht sehr gross, und als absolut sicher ist demnach diese Methode für den Nachweis von Rohrzucker neben Traubenzucker nicht anzusehen.

Einen neuen Zucker, welcher bisweilen in Gesellschaft des Sorbits auftritt, isolirten Camille Vincent und J. Meunier[1]) aus concentrirten Sorbitlösungen, in welchen sie durch Einwirkung von Sorbosebacterien den gesammten Sorbit in Sorbose übergeführt hatten. Der hierbei unangegriffene neue Zucker giebt mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Schwefelsäure ein in Nadeln krystallisirendes Derivat vom Schmelzpunkt 230° C. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in kaltem Aether wenig löslich, löst sich aber leichter in 90 %igem Alkohol Benzin und Chloroform. Das letztere eignet sich am besten zum Umkrystallisiren. Die Analyse entspricht der Verbindung $C_8H_{16}O_8(C_7H_6)_2$, so dass der Zucker einen Octit von der Formel $C_8H_{18}O_8$ darstellen würde. Der aus dem Derivat isolirte Zucker krystallisirt nicht. Beim Erhitzen auf 110° verliert er 15 % seines Gewichts, welche er

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1899. 38.

beim Liegen an der Luft wieder aufnimmt. Die Verfasser schliessen daraus, dass der Körper ein leicht zersetzliches Hydrat bildet, welches sich selbst regenerirt.

Krystallisirte Melibiose. Die in zymotechnischen Laboratorien zur Unterscheidung von ober- und untergährigen Hefen benutzte Melibiose (eine zu den Disacchariden zählende Zuckerart), die bisher nur in amorpher Form und unreinem Zustande bekannt war, ist vor Kurzem in krystallisirter Form erhalten worden und von A. Bau[1]) auf ihre Eigenschaften untersucht worden. Die Krystalle sind luftbeständig und nicht hygroskopisch und verlieren bei gewöhnlicher Temperatur beim Aufbewahren über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd ihr Wasser nicht. Sie sind leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, weniger in Aethylalkohol. Die Melibiose krystallisirt mit 2 Mol. Wasser im monoklinen System, und schmilzt bei 84—85° C., ist aber bereits unter 80° C. leicht zersetzlich. Das spec. Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D^{20} = +129{,}38$, jedoch gleich nach dem Auflösen etwas geringer. Das Reductionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung beträgt nur 92—95% desjenigen der Maltose. Von Oberhefen wird die Melibiose weder hydratisirt noch vergohren, durch Unterhefen wird sie in d-Glykose und d-Galactose zerlegt und vollständig vergohren.

Ueber die Gährung der Zuckerarten; von E. Dubourg[2]). Die Mehrzahl der Alkoholhefen erzeugen Zukrase, die man in den verschiedenen Culturflüssigkeiten vertheilt vorfindet; andere besitzen anscheinend keine invertirende Wirkung. Letztere entwickeln sich, in eine Saccharoselösung eingesät, nicht und rufen keine Gährung hervor. Die Frage, ob die Inactivität dieser Hefen eine absolute oder eine zufällige ist, ob die Hefen etwa nur eine sehr geringe diastatische Wirkung besitzen, ist durch die folgenden Versuche im Sinne der letzteren Auffassung gelöst worden. Wenn man diese Hefen in eine sehr stickstoffreiche Culturflüssigkeit (25% Hefewasser enthaltend) mit einem Zusatz von je 5% Glykose und Saccharose einsät, so beginnt die Gährung, dank der Gegenwart der Glukose, bereits am anderen Tag; nach 4 Tagen ist nicht nur die gesammte Glukose, sondern auch der grösste Theil der Saccharose verschwunden und der rückständige Zucker ist vollkommen invertirt. Sind nur geringe Mengen Glukose vorhanden (weniger als 0,5%), so verschwindet nur die Glukose und die Saccharose wird nicht angegriffen. Letzterer Zucker gährt mit etwas grösseren Mengen Glukose und wandelt sich, wie oben, um, sobald die Glukosemenge 1,5—2% erreicht hat. Dass zur Erklärung dieser Resultate die Annahme des Mitreissens nicht nöthig ist, geht aus folgenden Versuchen hervor, bei denen die Möglichkeit eines Mitreissens vollständig ausgeschlossen ist: Man bringt in der oben erwähnten, glukose- und saccharosehaltigen Culturflüssigkeit eine gewisse Menge Hefe zur

1) Chem. Ztg. 1899. Rep. 262. 2) Compt. rend. 128. 440/42.

Entwicklung, decanthirt, sobald die Gährung beendet ist, die Flüssigkeit und wäscht die Hefe einige Male mit sterilisirtem Wasser, bis das Waschwasser keine Rotation und Reduction mehr zeigt. Giesst man jetzt auf die Hefe eine Saccharosenährlösung, so ist nach 24 Stunden der gesammte Zucker invertirt und die Gährung in vollem Gange. Die gleiche Erscheinung tritt auch bei anderen Disacchariden oder schwer zu vergährenden Hexosen, wie Galactose, ein. Alle untersuchten Zucker, ob direct invertirbar oder nicht, gähren unter diesen Bedingungen, mit alleiniger Ausnahme der Lactose. Galactose, Raffinose und Trehalose, die mit allen Hefearten nicht gähren, verschwanden unter diesen Bedingungen mehr oder weniger schnell unter Bildung von Alkohol. Ebenso verhielt sich die Melezitose und Sorbose. Man kann also das, wie es scheint, allen Hefen gemeinsame Verhalten ohne Zweifel durch den Einfluss der Stickstoff- und Kohlenhydrat-Ernährung erklären; diese Art der Ernährung müsste bei den wenig activen Hefen zu einer genügend reichen Abscheidung von Diastase führen. Mit Mucor alternans erhielt Verfasser ganz abweichende Resultate: Es verschwanden in der Culturflüssigkeit nur diejenigen Zucker, welche auch beim Einsäen vergähren und zwar, angeordnet in der Reihenfolge ihrer Widerstandskraft: Trehalose, Glukose, Maltose, Lävulose und Galactose. Die Lactose, Raffinose und Saccharose gährten nicht. Die 2 Disaccharide (Trehalose und Maltose), die allein von dem Schimmelpilz angegriffen werden, geben bei der Hydrolyse ausschliesslich Glukose.

Die Beobachtung von Dubourg, dass die Gährung eines Zuckers nur eine Frage der Acclimatisirung der Hefen an diesen sei, hat auch Dienert[1]) beim Studium der Gährung der Galactose gemacht. Cultivirt man eine der gegenüber Galactose wirksamen Hefen in einer stickstoffhaltigen Nährlösung, der in einem Fall (A) Saccharose, in dem anderen Fall (B) Galactose zugesetzt ist, decanthirt nach der Gährung die Flüssigkeit, wäscht die Hefe zweimal mit destillirtem und sterilisirtem Wasser und bringt sie dann getrennt in 10%ige Galactoselösungen, so ergiebt sich folgendes: Bei der Hefe B ist die Gährung nach 3—6 Stunden im Gange, bei der Hefe A dagegen erst nach 2—4 Tagen. Nach beendigter Gährung der 10%igen Galactoselösung verhalten sich Hefe A und B gegenüber Galactose gleich, doch unterscheidet sich B noch von A, wenn man die Hefen von neuem mit Glukose zusammengebracht hat. Hefe B ist dann immer noch an Galactose acclimatisirt, während die Acclimatisirung bei A sehr schwer, nämlich erst nach 5—7 Tagen eintritt. Um keine widersprechenden Resultate zu erhalten, muss man dafür sorgen, dass das Wachsthum der Hefen auf ein Minimum reducirt wird, indem man eine grosse Menge Hefe auf wenig Zucker nimmt, da im anderen Fall die Acclimatisirung der Hefen an die Galactose so schnell vor sich geht, dass man zwischen den Hefen A und B

1) Compt. rend. 128. 569/571 u. 617/18.

kaum einen Unterschied bemerken kann. Der Zusatz einer kleinen Menge Toluol hemmt ebenfalls das Wachsthum. Gewisse Hefen, wie z. B. S. Ludwigii, bewirken in stark stickstoffhaltiger Nährlösung, selbst in Gegenwart von Glukose, keine Gährung der Galactose. Man muss, um eine geringe Gährung hervorzurufen, viel Hefe auf wenig Zucker nehmen, doch ist die Gährung stets unvollständig. Eine ebenfalls unvollständige Gährung der Galactose wird erhalten, wenn man diesen Zucker in einer grossen Menge einer gegenüber Galactose wirksamen Hefe unter Zusatz von 3% Apfelsäure oder ein wenig Alkohol gähren lässt. Die Hefe darf in diesem Fall nicht an Galactose acclimatisirt sein, sonst schreitet die Gährung bis zum völligen Verschwinden des Zuckers weiter. In einer folgenden Abhandlung berichtet Verfasser über die Resultate, die er bei der Cultur von Hefe in einer Lactose enthaltenen Nährlösung erzielte. Cultivirt man eine Lactose nicht vergährende Hefe in einer stickstoffhaltigen Nährlösung, die Saccharose und Lactose zu gleichen Theilen enthält, so bleibt die Lactose unangegriffen. Giesst man nun die Flüssigkeit ab, wäscht die Hefe und übergiesst sie mit wenig 10%iger Galactoselösung, so tritt eine Gährung erst nach 2–3 Tagen ein. Die Hefe hat sich also der Galactose nicht acclimatisirt. Digerirt man andererseits die gleiche, aber an Galactose acclimatisirte Hefe 48 Stunden mit Wasser oder einer mit der Hefe nicht vergährenden Zucker-, z. B. Lactoselösung, bringt die Hefe dann in eine geringe Menge 10%iger Galactoselösung, so tritt die Gährung sehr schnell ein, bleibt aber unvollständig. Die Hefe hat also von ihrer Acclimatisirung an Galactose verloren, was nicht eingetreten wäre, wenn man sie anstatt mit Lactose, mit einem durch sie vergährenden Zucker digerirt hätte. S. Ludwigii ruft nach einer Maceration in Lactoselösung nicht die geringste Gährung mehr hervor. Cultivirt man hingegen Lactosehefen in einer lactosehaltigen Nährlösung, so versetzen diese eine 10%ige Galactoselösung nach 1—2 Stunden in Gährung, sind also an Galactose acclimatisirt, während sie, wenn man sie anstatt in Lactose- in Saccharoselösung cultivirt, die gleiche Galactoselösung erst nach 1—2 Tagen in Gährung versetzen. Die Lactose kann also, wenn es sich um die Acclimatisirung der Hefen an Galactose handelt, den letzteren Zucker ersetzen.

Gährversuche mit Trehalose. Die Trehalose oder Mykose ist eine Zuckerart von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, welche zwei d-Glykosegruppen enthält und Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Sie findet sich im Mutterkorn, vielen Pilzen und in der Trehalamanna. Bisher nahm man an, dass dieser Zucker unvergährbar sei, aber nach Versuchen von A. Bau [1]), zu welchen verschiedene Reinzuchthefen und Invertin zur Verwendung kamen, wird die Trehalose durch Einwirkung von Hefe in d-Glykose ge-

1) Chem. Ztg. 1899. Rep. 191.

spalten, aber in unregelmässiger Weise; Invertin verändert sie nicht. Die Vergährung der Trehalose hat einige Aehnlichkeit mit dem Gährverlauf von Monilia in Rohrzuckerlösung. Die Hydratisirung der Trehalose geschieht nicht durch ein Enzym, sondern durch das lebende Protoplasma der Hefen. Zur Unterscheidung von Heferassen ist die Trehalose nicht verwendbar.

Neue Hexosazone aus Glycerin und Formaldehyd. Da die mittelst Brom und Natriumcarbonat aus Glycerin nach Fischer und Tafel dargestellte Rohglycerose ein Gemenge von Dioxyaceton und Glycerinaldehyd ist, so können aus ihr 8 structurisomere Zucker entstehen. Infolgedessen versuchte O. Loew[1]) durch Abänderung der Condensationsbedingungen verschiedene Condensationsproducte zu erhalten. Eine Lösung von 70 g Glycerin, 400 g krystallisirte Soda in 400 cc Wasser wird in 4 Portionen, mit 100 g Brom unter guter Kühlung versetzt. Die Lösung wurde 12 Stunden stehen gelassen, von dem ausgeschiedenen doppeltkohlensaurem Natron abgegossen, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und ohne weiteren Zusatz eine Minute auf 75° C. erwärmt, wodurch genügend secundäres Carbonat entstand, um die Condensation bei 55° C. in mehreren Stunden zu bewirken. Die Vollendung der Condensation erkennt man daran, dass man kein Glycerosazon, ein bei gewöhnlicher Temprratur ausfallendes Osazon. mehr erhält. Denn wird das Condensationsproduct angesäuert, Phenylhydrazinchlorid und Natriumacetat zugesetzt und mehrere Stunden auf 70° C. erwärmt. Es entsteht eine sehr voluminöse Osazonabscheidung, die sich nicht nur in Alkohol, sondern aush in Aether löst. Nach mehrfacher Reinigung wurde ein canariengelbes Osazon vom Schmelzpunkt 157° C. erhalten, welches sich durch seine Leichtlösigkeit in Alkohol, Aceton, Essigäther und Aethyl-Aether charakterisirt. Aus ver 400fachen Menge kochenden Wassers scheidet es sich in dünnen langen gewundenen Fäden ab, die sehr viel Wasser einschliessen. Von dem im Schmelzpunkt ähnlichen β-Akrosazon unterscheidet es sich durch Krystallhabitus und Aetherlöslichkeit. Am meisten ähnelt es dem Formosazon, weshalb es Loew Morfosazon benennt. Es ist jedoch nicht mit Formosazon gleichartig, da dessen Schmelzpunkt bei 145° C. liegt, und die Krystalle aus ko dandem Wasser lange, gerade, starre Nadeln sino. Man erhält das Morfosazon aus Formaldehyd, wenn man die Condensation statt, bei 15 bis 20° C., bei 40 bis 50° C. unter Verminderung der angewendeten Kalkmilchmenge vornimmt. Ein anderes bei 167° C. schmelzendes Osazon erhält man bei der Condensation des Formaldehyds bei 80° C. und weiterer Verminderung des Kalkmilchzusatzes. Wenn man die wie oben dargestellte Rohglycerose mit soviel Essigsäure versetzt, das alles Natriumbicarbonat zersetzt wird, so tritt auf Kalkzusatz auffallend rasch eine Condensation ein. Das Osazon erhält man durch

1) Chem. Ztg. 1899, 542.

dreistündiges Erwärmen mit Phenylhydrazin und Reinigung mit Toluol. Das daraus krystallisirende Product ist nach mehrfacher Reinigung völlig einheitlich. Es schmilzt bei 152° C., ist leicht löslich in Methyl-, Aethylalkohol, Essigäther und Aceton, in Aether, Chloroform, Terpentinöl und Benzol weniger löslich als Formosazon. Es löst sich im 450fachen Gewicht kochenden und 9800fachem Gewicht kalten Wassers. Vom β-Akrosazon ist es durch Krystallform, Schmelzpunkt und leichtere Aetherlöslichkeit unterschieden. Der Krystallhabitus entspricht Wetzsteinformen und Spindeldurchschnitten, gut ausgebildete Krystalle bilden Prismen mit zugespitzten Enden. Vom ähnlichen Glycerosazon unterscheidet es sich durch den Schmelzpunkt, Löslichkeit in kochendem Wasser, und schnelle Zersetzung durch starke Salzsäure. Von Loew ist es Lycerosazon genannt worden. Vermischt man die Rohglycerose nach Fischer und Tafel mit $^1/_2$ Volum Formaldehyd von 40% und erwärmt die mit Kalkmilch behandelte Mischung nach dem Filtriren, so tritt Condensation ohne Gelbfärbung ein, es erfolgt aber auch keine Osazonbildung.

Ueber die Untersuchung von Caramelkörpern berichtet Stolle[1]). Der Rohrzucker zerfällt beim vorsichtigen Erhitzen auf 180—190° bis zur Gewichtsconsistenz nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} = 2H_2O + C_{12}H_{18}O_9$ und liefert Caramelan. Durch Lösen in heissem Wasser, Vergähren des noch vorhandenen Zuckers und Eintrocknen des im Wasserbade concentrirten Filtrates im Vacuum erhält man das Caramelan als braune, nicht klebrige, in Wasser leicht lösliche Masse. Ammoniakalischer Bleiessig giebt die Verbindung $C_{12}H_{16}PbO_9$ als gelblichen voluminösen Niederschlag. Beim Acetyliren des Caramelans entsteht ein Tetracetat, ein gelbliches amorphes Pulver vom Schmp. 107°, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in heissem Eisessig löslich ist.

Ueber die Dextrine bei der Verzuckerung; von P. Petit[2]). Durch die Einwirkung einer sehr activen Diastase auf Stärke erhielt Verfasser nach dem Erschöpfen mit absolutem Alkohol ein Dextrin von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_3$, das ein spec. Drehungsvermögen $\alpha[D] = 166{,}6$ ein Reductionsvermögen von 18%, auf Maltose berechnet, besass und bei der Bestimmung des Molekulargewichts die Werthe 475, 480 und 501 ergab. Durch weitere Einwirkung von Diastase bei 50—55° wird ein Theil des Dextrins in Maltose verwandelt, während der Rest unverändert bleibt. Setzt man zur Lösung dieses Dextrins bis zur beginnenden Fällung Alkohol, dann Barytwasser, so entsteht eine Barytverbindung, die der Formel $(C_6H_{10}O_5)_2C_6H_8BaO_5$ entspricht, aus der durch die berechnete Menge H_2SO_4 das ursprüngliche Dextrin regenerirt werden konnte. Auf die gleiche Weise erhielt Verfasser aus verschiedenen Mosten Barytverbindungen, die sich von den Dextrinen $(C_6H_{10}O_5)_2$, $(C_6H_{10}O_5)_4$ und $(C_6H_{10}O_5)_5$ ableiten.

1) Chem. Ztg. 1899. Rep. 311. 2) Compt. rend. 128. 1176/78.

Die Amylase des Malzes ist nicht die einzigste Diastase, die im stande ist, die Dextrine theilweise zu verzuckern. Penicillium glaucum oder Aspergillus niger erhöhen das Reductionsvermögen dieses Dextrins nach 18 Tagen von 18 auf 46,5 %; zugleich entsteht Glukose. Das Gleiche gilt für die Bierhefe. Fügt man zur letzteren 3%ige Kochsalzlösung und ein wenig Toluol, so erhält man nach 24—36 Stunden eine gelbe Flüssigkeit, die kein directes Reductionsvermögen besitzt. Setzt man wachsende Mengen dieser Flüssigkeit und ein wenig Toluol zur Lösung des oben beschriebenen Dextrins, so beobachtet man nach einiger Zeit ein Ansteigen des Reductionsvermögens.

Die Constitution der Stärke studirte V. Syniewski[1]) und kam zu folgenden Ergebnissen: Die Kartoffelstärkekörner bestehen aus einer einheitlichen Substanz, der allein die empirische Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ zukommt. Bei der Hydrolyse der Kartoffelstärke hat man 2 Arten zu unterscheiden: Carbinolhydrolyse und Carbonylhydrolyse, je nachdem durch Anlagerung der Elemente von Wasser eine Anhydridbindung zwischen 2 Carbinolgruppen oder zwischen 2 Gruppen, von denen wenigstens eine eine Carbonylgruppe ist, gelöst wird. Die aus Kartoffelstärke durch kochendes Wasser bei gewöhnlichem und bei Hochdruck, durch Kalilauge und durch Natriumsuperoxyd erhaltenen Körper sind hydrolytische Producte, entstanden durch Carbinolhydrolyse. Das einfachste derartige Product ist das Amylogen, welches die Zusammensetzung $C_{54}H_{96}O_{48}$ hat. Das Molekül der Stärke und aller zwischen Stärke und Amylogen stehenden carbinolhydrolytischen Producte der Stärke besteht aus einer grossen, vorläufig unbestimmbaren Anzahl von Amylogencomplexen, die unter einander anhydridartig verbunden sind. Diese Bindungen finden zwischen Carbinolgruppen statt. Die Zusammensetzung aller dieser Gruppen kann durch nachstehende allgemeine Formel ausgedrückt werden: $(C_{54}H_{96}O_{48})n-(3n-x)H_2O$, in welcher n unbekannt und x von 0 bis 3n veränderlich ist. Der Amylogencomplex ist derart zusammengesetzt, dass 3 Maltosecomplexe mit einem 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Dextrincomplexe verbunden sind. Der Dextrincomplex besteht aus 3 Glukosecomplexen, von denen 2 als Isomaltosecomplexe darin enthalten sind. Bei der Hydrolyse des Amylogencomplexes werden im ersten Stadium alle Maltosecomplexe nach einander abgespalten, und der Dextrincomplex bleibt zurück. Bei längerer Einwirkung der Diastase wird dieser Dextrincomplex in Isomaltose und Glukose gespalten, und die Isomaltose giebt dann schliesslich auch Glukose. Die einzelnen Stadien des diastatischen Verzuckerungsprocesses der Stärke können durch nachstehende Gleichung dargestellt werden:

1) Chem. Ztg. 1899, No. 53.

1. $C_{18}H_{27}O_{12} . O_3(C_{12}H_{22}O_{11})_3 + 2H_2O$
$= C_{18}H_{30}O_{14}O_2(C_{12}H_{22}O_{11})_2 + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$·
2. $C_{18}H_{30}O_{14} . O_2(C_{12}H_{22}O_{11})_2 + H_2O$
$= C_{18}H_{31}O_{15} . O . C_{12}H_{22}O_{11} + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.
3. $C_{18}H_{31}O_{15} . O . C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
$= C_{18}H_{32}O_{16} + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.
4. $C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{12}O_6$.
5. $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2 C_6H_{12}O_6$.

Die diastatische Zersetzung der aus vielen Amylogencomplexen bestehenden carbinolhydrolitischen Producte der Stärkesubstanz liefert eine grosse Menge Zersetzungsproducte von Dextrincharakter.

Reform der Nomenclatur der Stärkekörper. Auf Grund seiner umfangreichen Arbeiten über die Constitution der Stärke glaubt Syniewski [1]), dass man nunmehr auch zu einer Aenderung der diesbezüglichen Nomenclatur schreiten kann und auch schreiten muss, wenn man bei weiteren Arbeiten über diesen Gegenstand eine leichte Verständigung erzielen will. Syniewski macht hierzu folgenden Vorschlag: Alle durch Hydrolyse aus Stärke erhaltenen Producte mit Ausnahme der Zucker belegt er mit dem allgemeinen Namen Dextrine, was übrigens mit dem bisherigen Gebrauch nicht im Widerspruch steht. Diejenigen Dextrine, welche aus Stärke durch Carbinolhydrolyse allein entstanden sind, die also auf Fehling'sche Lösung nicht reducirend wirken und mit Jodkaliumlösung die bekannte indigoblaue Färbung geben, nennt Verfasser allgemein Amylodextrine. Das Dextrin, welches aus einem Amylodextrin nach Abspaltung aller Maltosemoleküle entsteht, nennt er Grenzdextrin. Alle zwischen den Amylodextrinen und diesem Grenzdextrin liegenden, also noch abspaltbare Maltosereste enthaltenden Dextrine bezeichnet er mit dem Namen Maltodextrine, um eben das Vorhandensein von Maltoseresten anzudeuten. Für diejenigen Dextrine, welche durch Abspaltung von Glukoseresten aus den Grenzdextrinmolekülen entstehen, wird die Bezeichnung Glukodextrine vorgeschlagen.

M. Cremer [2]) berichtete über *Glykogenbildung in Hefe-Presssaft.* Aus möglichst frischer Hefe bereiteter Presssaft hat in der Regel einen merklichen Glykogengehalt. Versetzt man denselben mit dem halben Volumen 10%iger Trichloressigsäure, so giebt das Filtrat oft schon direct mit Jod-Jodkaliumlösung die bekannte, beim Erwärmen verschwindende, beim Erkalten wieder auftretende Rothfärbung. Ueberlässt man den Presssaft 6—12 Stunden sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur, so verschwindet die Glykogenreaction. Cremer versetzte nun solchen glykogenfreien bezw. glykogenarmen Presssaft mit 10 und mehr und Procent Zucker, untersuchte nach 12—24 Stunden und fand in verschiedenen Fällen die Glykogenreaction von neuem, während sie in

1) Liebig's Annal. Bd. 309, Heft 3.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899, 32, 2062.

anderen Fällen ausblieb. Für die Theorie der Vorgänge im Presssaft folgert daraus der Verfasser: „Lebt“ der Presssaft in irgend einer Weise, so ist obiges ohne weiteres verständlich. Enthält er aber nur gelöste Substanzen, so ist man zur Annahme synthetisirender Enzyme gezwungen. Auf alle Fälle kann im Presssafte über die Glykogenstufe eine Umwandlung von Lävulose in Dextrose stattfinden. Dies ist nicht unwichtig im Hinblick auf die vom Verf. früher aufgestellte Ansicht, dass möglicherweise die Dextrose (bezw. Derivate derselben) allein zu gähren vermöge.

Als Oxycellulose werden Producte bezeichnet, die aus mehreren Arten von Cellulose mit verschiedenen Oxydationsmitteln dargestellt sind. B. Tollens und O. v. Faber [1]) untersuchten verschiedenen Oxycellulosen: aus Holz mit Salpetersäure dargestellt, durch Einwirkung von Brom und Calciumcarbonat auf Baumwolle erhalten und durch Einwirkung von Salpetersäure auf Baumwolle gewonnen. Diese Oxycellulosen enthalten neben Cellulose eine Substanz, welche 1 Atom Sauerstoff mehr als die Cellulose besitzt, das Celloxin von der Formel $C_6H_{10}O_6$ oder wahrscheinlicher $C_6H_8O_6$, was noch nicht mit Sicherheit entschieden ist. Je nach der Art und dem Grade der Oxydation der Cellulose ist in den Oxycellulosen auf je 1 bis 4 Cellulosegruppen $C_6H_{10}O_5$ eine Celloxingruppe enthalten, die anscheinend in chemischer Bindung vereinigt sind. Das Celloxin selbst konnte noch nicht isolirt werden. Beim Kochen der Oxycellulosen mit Kalk und Wasser wird es gelöst unter Bildung von Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure; Cellulose bleibt hierbei ungelöst.

Ueber die *Cellulose*, deren Natur noch bekanntlich recht wenig erforscht ist, veröffentlichten G. Bumcke und R. Wolffenstein [2]) eine sehr beachtenswerthe Arbeit. Von den Zwischenproducten zwischen der Cellulose und ihren völligen Abbauproducten, Dextrin und Glukose, sind bislang nur bekannt die Oxycellose (welche technisches Interesse hat, da sie basische Farbstoffe anzieht) und die Hydrocellulose, von denen die erstere unter der Einwirkung von Chlorkalk, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd usw. auf Cellulose aus letzterer durch directe Sauerstoffaufnahme entstehen soll, während die Hydrocellulose sich durch Wasseraddition (mittelst Säure oder Alkali) aus der Cellulose bildet. Die Verfasser constatirten nun durch Versuche zur Darstellung der Oxycellulose aus Cellulose mittelst Wasserstoffsuperoxyd, dass von einer durch directen Sauerstoffzutritt an das Cellulosemolekül entstehenden eigentlichen Oxycellulose nicht die Rede sein kann, sondern dass dabei stets hydrolysirende Vorgänge mit im Spiel sind. Es wird nämlich die Cellulose durch H_2O_2, ganz entsprechend dem Verhalten des Rohrzuckers gegen das Superoxyd, zu einer stark reducirend wirkenden Cellulose von niedrigerem Moleculargewicht invertirt.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1899, 32, 2589.
2) Ebenda. 2493.

Diese von den Verfassern Hydralcellulose genannte „Oxycellulose“ wird, entsprechend ihrem aldehydischen Charakter, durch Alkali leicht umgewandelt einerseits in Alkohol (Cellulose) und andererseits in Säure (Acidcellulose). Letztere unterscheidet sich von der Cellulose besonders durch ihre Löslichkeit in kalter Natronlauge und von der Hydralcellulose durch das Fehlen jeder aldehydischen Eigenschaft. Die Hydrolyse der Cellulose durch die verschiedensten Agentien machte es wahrscheinlich, dass auch die Nitroproducte der Cellulose keine einfachen Nitrocellulosen, sondern Nitrohydrocellulosen sind. Dass dies thatsächlich der Fall, ergiebt sich daraus, dass bei der Nitrirung von Cellulose, wie auch von Hydralcellulose und von Acidcellulose, also hydrolysirten Cellulosen, durchaus identische Verbindungen erhalten wurden. Die vergleichenden Moleculargewichtsbestimmungen dieser drei Nitroverbindungen stellten zugleich für die Hydralcellulose die Moleculargrösse $6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$ fest, wonach für die Cellulose selbst die Formel $(C_6H_{10}O_5)_{12} = C_{72}H_{120}O_{60}$ anzunehmen ist. Weiteren Untersuchungen bleibt es vorbehalten, über die Richtigkeit dieser Formel zu entscheiden.

Oxycelluloseosazone von Léo Vignon[1]). Vor etwa 2 Jahren beobachtete der Verfasser, dass Watte im Stande ist, Phenylhydrazin zu absorbiren. Er hat diese Reaction weiter verfolgt und berichtete auch über das Verhalten einiger Oxycellulosen gegenüber Phenylhydrazin. Diese Oxycellulosen wurden in folgender Weise dargestellt: 1. Durch einstündiges Kochen einer Mischung von 30 g Watte, 3 l Wasser, 150 g $KClO_3$ und 125 cc HCl von 22° Bé. 2. Durch $^1/_2$ stündiges Kochen einer Mischung von 30 g Watte, 3 l Wasser, einer 70 g Cl entsprechenden Menge Natriumhypochlorit und 5 g NaOH. 3. Durch Digeriren von 20 g Watte, 1 l Wasser, 10 g Chromsäure und 15 g H_2SO_4, a) 24 Stunden in der Kälte, b) 120 Stunden in der Kälte und c) durch einstündiges Kochen der erwähnten Mischung. Diese Oxycellulosen reagirten in der Kälte nicht mit Phenylhydrazin, doch trat sofort Osazonbildung ein, wenn 5 g einer Oxycellulose mit einer Mischung von 7,5 g Eisessig, 12 g Phenylhydrazin und Wasser q. s. ad 100 cc auf dem Wasserbade 30 Minuten erhitzt wurden. Nach Ablauf dieser Zeit wurde filtrirt, das Filtrat verdampft, der Rückstand mit 200 cc kalten Wassers und 100 cc kalten, 93 %igen Alkohols gewaschen. Auf diese Weise erhielt man das Oxycelluloseosazon als gelbgefärbte Masse. Die einzelnen Oxycellulosen gaben hierbei folgende Resultate:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Die Oxycellulosen fixiren also um so mehr Phenylhydrazin, je stärker sie oxydirt sind. Die Darstellung von Oxycellulose geht am schlechtesten vor sich in einem alkalischen Milieu. Bei der Untersuchung, in welcher Weise die Phenylhydrazinabsorption

1) Compt. rend. 128. 1038/40.

	Ausbeute an Oxycellulose %	N-Gehalt %	Menge des gebundenen Phenylhydrazins %	Menge des gebildeten Furfurols %
Gebleichte Baumwolle . .	—	0,448	1,727	1,60
Oxycellulose, (Chlorat) . .	73,2	2,06	7,94	2,09
„ (Hypochlorit)	16,5	0,87	3,37	1,79
„ (Chromsäure a)	85,0	1,82	7,03	3,00
„ (Chromsäure b)	50,0	2,00	7,71	3,09
„ (Chromsäure c)	45,0	2,20	8,48	3,50

mit der Fähigkeit der Furfurolbildung einer und derselben Oxycellulose zusammenhängt, ergab sich folgendes: Die Furfurolbildung schwankt in gleichem Sinne, wie die Phenylhydrazinabsorption, doch ist das Verhältniss dieser beiden Reactionen bei den einzelnen Oxycellulosen nicht constant. So bildet die Chromsäureoxycellulose im Verhältniss zur Chloratoxycellulose relativ mehr Furfurol, als sie Phenylhydrazin bindet. Die Bildung der Oxycelluloseazone bestätigt die vom Verf. über die Constitution des Oxycellulosemoleküls aufgestellte Hypothese. Die Osazongruppe der Oxycellulose würde durch folgende Formel zum Ausdruck nommen:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5NH-N{=}CH \\ C_6H_5NH-N{=} \end{array}\right> C-CH(OH)-CH(OH)-\underbrace{CH-CO}_{O}.$$

Erzeugnisse aus chemisch verändertem Zellstoff. Einem Vortrage von Siegm. Ferenczi[1]) entnehmen wir nachstehende Angaben über aus chemisch verändertem Zellstoff gewonnene Erzeugnisse: *Pergamentpapier.* Ungeleimtes Papier wird in Schwefelsäure von 50° Bé getaucht und der Säureüberschuss durch Auswaschen entfernt. *Pergamentpapier-Ersatz* (Pergamyn). Sulfit-Zellstoff wird andauernd gemahlen und dann zu Papier verarbeitet. *Cellulith.* Bei noch weiter fortgesetzter Zermahlung des Sulfit-Zellstoffes erhält man amorphen Zellstoff, welcher zu einer hornartigen Masse eintrocknet. *Vulcanfiber.* Ungeleimtes Papier wird in eine Chlorzinklösung getaucht, mehrere Lagen auf einander gelegt und durch Walzen zusammengeschweisst. *Celluloïd.* Nitrirtes Papier wird mit Wasser zermahlen, der Brei mit Campher versetzt und die Masse zu Platten gepresst. Die in Alkohol eingeweichten Platten werden bei 125° so plastisch, dass sie jede Form annehmen. *Pegamoïd* ist ein durch Zusatz eines Erweichungsmittels (Ricinusöl) teigartig gewordenes Celluloïd, welches auf Papier oder Gewebe aufgestrichen wird. Pegamoïdpapier (mit Pegamoïdmasse beiderseitig bestrichenes Papier) hat hellen Klang und ähnelt thierischem Pergament, es lässt sich mit

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 51.

Tinte beschreiben (Schrift abwaschbar) und bedrucken (Schrift nicht abwaschbar). Pegamoïdpapier ist sehr vortheilhaft verwendbar für Tapeten, der Sonne und dem Regen widerstehende Plakate; mit Pegamoïdmasse bestrichenes Baumwollgewebe giebt nach lederartiger Prägung Kunstleder. *Zellstoffseide* ist nitrirter Zellstoff, welcher in gelöster Form in feine Fäden gepresst, versponnen und denitrirt wird. *Viscose* ist in Wasser gelöstes Zellstoffsulfocarbonat. *Viscoïd* ist der aus Viscose erhaltene amorphe Zellstoff. Trotz der verschiedenen Herstellungsweise zeigen die einzelnen dieser Stoff so grosse Uebereinstimmung, dass sie sehr leicht verwechselt werden können; es ist auch für Kenner schwer, zu bestimmen, ob ein Gegenstand aus Cellulith, Vulcanfiber oder Viscoïd besteht.

Ueber das Verhalten der Nitrocellulose im polarisirten Licht. Bisher sind die Angaben in der Literatur über das Verhalten der Nitrocellulose im polarisirten Licht so verschiedene, dass G. Lunge und F. Weintraub[1]) sich veranlasst sahen, eine Anzahl Nitrirungsproducte der Cellulose unter dem Polarisationsmikroskopo zu untersuchen. Verfasser fanden, dass die höchstnitrirten Producte, die durch Nitrirung mit dem Gemisch concentrirter Säuren erhalten werden, im polarisirten Lichte hell- oder dunkelblau erscheinen. Die Beobachtung von Morton Liebschütz über die schiefergraue Farbe der Hexanitrocellulosefasern konnte nihct bestätigt werden. Die Baumwollfaser selbst leuchtet im polarisirten Lichte hellgelb-roth auf, doch finden sich auch Stellen, di mit einer davon verschiedenen Farbe leuchten, weshalb man auch bei der Nitrocellulose kein vollständig gleichmässiges Feld erwarten darf. Beim Nitriren der Cellulose mit reiner concentrirter Salpetersäure ohne Schwefelsäurezusatz verschwindet die Spiralform der Fasern grösstentheils; die Fasern ziehen sich zusammen und nähern sich mehr einer regelmässigen Cylinderform; sämmtliche Fasern dieser Nitrocellulose erscheinen dadurch ihrer ganzen Länge nach vollkommen gleichmässig blau. Für die der Pentanitrocellulose nahe liegenden Producte ist ein hellblaues Aufleuchten sehr charakteristisch. Die Gegenwart auch nur von Spuren unangegriffener Cellulose in der Nitrocellulose wird an ihrem hellgelben bis röthlichen, sehr intensiven Aufleuchten der Pentanitrocellulose erkannt. Dieses Verhalten unter dem Polarisationsmikroskop lässt sich zum Verfolgen der Nitrirung und zur qualitativen Prüfung auf unangegriffene Cellulose stets vortheilhaft benutzen.

Um Schiessbaumwolle beständig zu machen, verwendete man unter anderen Körper bisher Harnstoff, welcher sich mit etwa frei werdender salpetriger Säure zu Stickstoff umsetzt. H. Flemming[2]) schlägt zu diesem Zwecke Nitroguanidin vor, welches

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1899. 471.
2) Ebenda 1898. 1053.

mit starken Säuren Salze bildet, und daher die bei freiwilliger Zersetzung der Schiessbaumwolle frei werdende Säure bindet.

2. Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.

1. Benzolderivate.

a. Allgemeines über Kohlenwasserstoffe und Substitute derselben.

Sphagnol (Corbaöl), ein Destillationsproduct der Corba und hauptsächlich aus Benzol, Anthracen, Naphtha, Phenol, Kreosol und Kresylol (m-Kresol) bestehend, empfiehlt Risso[1]) bei Scabies als Ersatz des Perubalsams, bei chronischem Ekzem an Stelle des Theers, Ichthyols etc., und sogar als schmerzlinderndes und heilendes Mittel bei Brandwunden. Man unterscheidet ein schweres Sphagnol, das Oel mit allen seinen Paraffinen, und ein Sphagnolum turbidum, welchem die Paraffine entzogen sind. In England wird bereits eine 10 %ig. Sphagnolseife bei verschiedenen Hautkrankheiten angewendet. Sphagnol, von schwarzer Farbe, unangenehmem Geruche, salbenartiger Consistenz, bei 37° C. dünnflüssig werdend, verdankt seinen Namen dem „Sphagnum“, welches in der Corba (Torf, Braunkohle?) vorkommt.

Natriumreactionen cyklischer Verbindungen studirte H. Kunz-Krause[2]) in der Hoffnung, durch die dabei auftretenden Fluorescenzerscheinungen Aufschlüsse über die Constitution der Körper zu erhalten. Als Typus der Reaction galt die bei der Chrysatropasäure, dem „Schillerstoff“ der Atropa Belladonna beim Zusammenbringen mit metallischem Natrium auftretende Ausscheidung eines Körpers, der, in Wasser gelöst, eine tiefgelbe, schön blau fluorescirende Flüssigkeit giebt. Es war bereits bekannt, dass auch andere Körper der Cumarinreihe (Cumarin, Umbelliferon, Daphnetin, Aesculetin etc.) stark fluorescirende Lösungen liefern; der Verfasser dehnte die Versuche auch auf eine Anzahl anderer Körper der Cumarinreihe sowie auch auf Phenole, Karbonsäuren u. a. m. aus. Positiv fielen die Versuche aus mit folgenden Verbindungen: 1. Phenole und Phenoläther der Benzol-, Naphthalin- und Styrolreihe: Brenzkatechin, Hydrochinon, Orcin (Bildung von Dinatrium-Orcin), Pyrogallol, α-Naphthol, β-Naphthol, Guajakol, Eugenol. 2. Säuren der Phenolreihe: Salicylsäure, Protokatechusäure, Gallussäure, Tannin. 3. Aldehyde und Säuren der Styrolreihe: Zimtsäure (giebt Dinatrium-Hydrozimtsäure), o-Cumarsäure, Dioxyzimtsäure, Piperinsäure. 4. Cumarole (δ-Lactone der Styrol-

1) Die Therap. d. Gegenw. 1899, 469.
2) Arch. d. Pharm. 236, 1898, Heft 7 und 8.

reihe): Cumarol, Umbelliferon, Daphnetin, Aesculetin, Chrysatropasäure. 5. Tannoïde (Gerbsäuren): Kaffee- oder Metagerbsäure, Fabianagerbsäure, Boheasäure, Sorbus-Gerbsäure, Moringagerbsäure (Maclurin), Katechin. 6. Alkaloïde: Piperin. Die Betrachtungen und specielleren Versuche zur Aufklärung der Constitution der in Frage kommenden Körper, welche Verf. ausführt, können hier nicht näher wiedergegeben werden; nur soviel sei noch erwähnt, dass die Natriumreactionen vielfach zur Identificirung resp. Unterscheidung der fraglichen Stoffe werden herangezogen werden können.

Vergleichende Prüfungen über die Desinfectionskraft einiger Anytolpräparate; von Ludwig Schwab [1]).

Zur Unterscheidung der gebräuchlichsten Antipyretica, Acetanilid, Exalgin, Phenacetin, Phenocoll. hydrochloric., Salol, Resorcin, Antipyrin und Chinin hat F. S. Hyde [2]) die umstehende Tabelle aufgestellt (siehe nächste Seite). Dieselbe kann einen absolut sicheren Anhalt nicht bieten, als Vorprüfung aber doch einmal von Nutzen sein.

b. Aminbasen.

Volumetrische Bestimmung des Anilins in Lösung. Das Anilin wird nach M. François [3]) mit Bromwasser titrirt. Als Indicator dient Indigolösung, die durch den Bromüberschuss entfärbt wird. Ammoniumchlorid stört nicht, freies Ammoniak muss vorher durch Salzsäure neutralisirt werden. Die Umsetzung geschieht nach der Gleichung: $C_6H_5NH_2 + 6Br = 3HBr + C_6H_2Br_3NH_2$.

Zur Darstellung von Acetanilid empfiehlt M. Orliss [4]) folgende Methode: 93 g Anilin werden mit 66 g Eisessig (6 g sind im Ueberschuss) vom spec. Gewicht 1,066 (95 %ig) in einem Witt'schen Kolben von 1 Liter Inhalt auf freier Flamme 6 Stunden gekocht, bis eine herausgenommene Probe vollständig erstarrt. Als Kühler wird ein zweimal gebogenes Glasrohr benutzt, dessen erster Theil einige Centimeter über dem Pfropfen sich vertikal erhebt; der mittlere Theil, 60 cm lang, ist nach oben gebogen und dient zur Condensation des verflüchtigten Eisessigs, der oberste Theil ist heruntergebogen und taucht in einen Kolben mit Wasser. Ist die Masse genügend lange erhitzt worden, so lässt man etwas abkühlen (aber nicht erstarren), giesst in kaltes Wasser, fügt Thierkohle hinzu und krystallisirt dann aus kochendem Wasser um. Bei Anwendung des beschriebenen Kühlers sollen sehr gute Resultate erzielt werden.

Darstellung und Reinigung von Acetanilid. Man erhitzt Anilin auf 160° C., unterwirft dasselbe der Einwirkung eines Stromes von überhitzten Essigsäuredämpfen von 185° C. und entfernt zu-

1) Pharm. Ztg. 1899, 514. 2) Merck's Repert 1899, 198.
3) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 176.
4) Farmazeft, d. Chem.-Ztg. 1899, Rep. No. 13.

	Spkt.	Löslichkeit in Wasser	Substanz gelöst oder suspendirt in Wasser		
			Isonitrilreaction mit KOH und Chloroform	Eisenchlorid kalt	Salpetersäure verdünnt
Acetanilid	113°	kalt schwer heiss leicht	ja	gelb	farblos
Exalgin	101°	kalt unlöslich heiss leicht	nein schwach arom. Geruch	gelb	farblos
Phenacetin	135°	schwer	ja	gelb	schwachgelb, beim Erhitzen und Abkühlen Niederschlag
Phenocoll. hydrochl.	—	leicht	ja	gelb	farblos
Salol	43°	schwer	nein gelbe Lösung	gelb	farblos
Resorcin	118°	löslich	nein karminrothe Lösung	violett, + H_2SO_4 gelb	schwachgelb
Antipyrin	113°	löslich	nein farblose Lösung	blutroth, + H_2SO_4 gelb	farblos
Chininsulfat	wasserfrei über 160°	schwer, mit wenig H_2SO_4, mit blauer Fluorescenz löslich	nein weisser, in der Hitze löslicher Niederschlag	gelb	blaue Fluorescenz
Chininbisulfat	wasserfrei unter 100°	löslich mit blauer Fluorescenz	do.	gelb	blaue Fluorescenz

gleich das Wasser, bis die Umwandlung des Anilinöles in Acetanilid genügend vollendet ist. (Amer. Pat. 615 829.) Behufs Reinigung des rohen Acetanilids entfernt man zunächst das ungebundene Anilin durch Einwirkung eines Stromes überhitzter Essigsäuredämpfe von ca. 180° C. und setzt die Destillation fort, am besten unter vermindertem Drucke, durch Erhöhen der Temperatur des Materials bis auf den Siedepunkt des Acetanilids bei diesem Drucke. Zugleich leitet man einen Strom überhitzter Essigsäuredämpfe von beliebiger Stärke hindurch bei einer Temperatur nicht unter dem Siedepuncte des Acetanilids bei dem verwendeten Vacuum, wodurch eine lebhafte Destillation des Acetanilids erzielt wird. Amer. Pat. 615 828. H. C. Fehrlin, St. Louis [1]).

Ueberführung von Phenylcarbylamin und Phenylsenföl in Acetanilid. Bekanntlich verbindet sich Phenylcarbylamin mit Schwefelwasserstoff in molekularem Verhältnisse leicht zu dem bei 137,5° C. schmelzenden Thioformanilid, C_6H_5 . NH . CSH, mit Eisessig zu Formanilid und geringer Menge von Acetanilid. Obgleich nun bei der Behandlung von Phenylcarbylamin mit Thioessigsäure die Bildung von Formanilid oder Thioformanilid erwartet werden könnte, erhält man nach den Untersuchungen von Br. Pawlewski [2]) in diesem Falle als Hauptproduct Acetanilid. Eine Mischung von Phenylcarbylamin und Thioessigsäure in molekularem Verhältnisse beginnt bei stärkerem Erwärmen zu sieden, siedet nach dem Abstellen der Flamme weiter, wobei sich brennbare Gase, darunter auch Schwefelwasserstoff, in grösseren Mengen entwickeln; die Masse wird dunkler und zäher und erstarrt beim Abkühlen zu grossen röthlichen, tafelförmigen Krystallen. Durch wiederholte Umkrystallisation erhält man 80 % der zur Reaction genommenen Mischung an lufttrocknen Krystallen, die bei 117 bis 120° schmelzen und reines Acetanilid bilden. Bereits E. A. Werner beobachtete, dass Phenylsenföl bei dreistündigem Erhitzen mit Essigsäure im Einschlussrohr auf 135—140° gänzlich in Acetanilid übergeführt wird. Wählt man statt der Essigsäure Thioessigsäure, so erreicht die Reaction bereits nach einhalbstündigem Erwärmen ihr Ende. Die ganze Masse erstarrt zu grossen Tafeln, die durch Umkrystallisation gereinigt und 73 % Ausbeute ergeben. In analoger Weise reagirt die Dichloressigsäure; hier ist das Endproduct Dichloracetanilid C_6H_5 . NH . CO . $CHCl_2$, das bei 117 bis 119° schmilzt und in Wasser sehr wenig löslich ist. Während Acetanilid unter Wasser bei 86—87° schmilzt, findet bei dieser Verbindung kein Schmelzen statt. Acetanilid sublimirt bei 90 bis 95° in hübschen Blättchen, Dichloracetanilid selbst bei 100° noch nicht.

Als Identitätsreaction für Acetanilid bezeichnet W. Braeutigam [3]) das charakteristische Verhalten desselben in Lösungen von

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 8.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, 1425.
3) Pharm. Ztg. 1899, No. 9.

Chlorzink und Wasserstoffsuperoxyd. Setzt man einer Lösung von Acetanilid in H_2O_2 während des Kochens Chlorzink hinzu, so tritt augenblicklich eine intensiv fuchsinrothe Färbung auf, welche beim weiteren Erhitzen braunroth wird. Während des Erkaltens scheidet sich der gebildete Farbstoff als braunrothes Pulver ab. Phenacetin in gleicher Weise behandelt, lässt nur eine gelbliche Färbung erkennen, wohingegen man mit Antipyrin einen gelblichweissen Niederschlag erhält.

Einwirkung von Acetanilid auf Quecksilberacetat. L. Pesci [1]) berichtete über eine Verbindung, welche zwei Atome Quecksilber an den Benzolring gebunden enthält, und deren Acetat durch Zusammenschmelzen von 2 Gramm-Molekülen Quecksilberacetat und 1 Gramm-Molekül Acetanilid erhalten wurde. Die Reaction verläuft in folgender Weise: Das innige Gemisch beider Körper wird auf 114—115° bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt, dann etwa 1 Stunde auf dieser Temperatur und sodann noch etwa 2 Stunden auf 100° erhalten. Während des Erhitzens beginnt ein farbloses, krystallinisches Product sich abzuscheiden, dessen Bildung immer mehr zunimmt, bis die Masse stark teigartig geworden ist. So lange dieselbe noch heiss ist, setzt man ungefähr 2 Volum kochendes Wasser hinzu, mischt sorgfältig und überlässt die Masse 24 Stunden sich selbst. Beim Filtriren an der Saugpumpe erhält man reichliche Mengen eines farblosen, krystallinischen Productes. Aus dem Filtrate lassen sich neue Mengen des Körpers als Sulfat gewinnen, indem man mit verdünnter Schwefelsäure fällt. Das Acetat wurde durch Auflösen in kochendem Wasser und langsames Abkühlen der filtrirten Lösung gereinigt. Gewöhnlich scheidet sich eine gelatinöse Masse ab, die sich langsam in einen aus mikroskopischen Tetraëdern bestehenden Krystallbrei verwandelt. Die Krystalle schmelzen bei 220°, sind sehr wenig in kaltem Wasser, wenig in Alkohol, auch in heissem, löslich. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Zusammensetzung: $C_{12}H_{13}NHg_2O_5$ entsprechen. Dieses Product giebt keine Reaction, die auf Quecksilber, das an Stickstoff gebunden wäre, schliessen lässt. Alles Quecksilber ist an den Kern gebunden, es ist gewissermaassen aromatisches Quecksilber, und die Constitution des Körpers müsste etwa folgende sein:

$HgC_2H_3O_2$ (oben am Benzolring)

—$Hg\,C_2\,H_3\,O_2$ (seitlich am Benzolring)

$HNC_2\,H_3\,O$ (unten am Benzolring)

Nimmt man diese Constitution als richtig an, so würde die Bezeichnung des positiven Radikals, welches in dem beschriebenen Acetat enthalten ist, 2,4— Diquecksilberacetanilid sein. Dieses

1) Chem.-Ztg. 1899, 58.

Radikal functionirt wie ein Atom eines zweiwerthigen Metalles; sein Hydroxyd: $C_2H_3O . H . N . C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{HgOH}{HgOH}$, ist demnach eine zweiwerthige Base. Dasselbe gewann der Verfasser aus dem entsprechenden Acetat durch Erhitzen in mit Kalilauge stark versetztem Wasser, 24 stündiges Stehenlassen der Masse, Sammeln und Waschen des Productes mit kaltem Wasser. Es ist ein weisses, amorphes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Es zersetzt sich bei einer Temperatur von über 280° ohne zu schmelzen. Das Sulfat: $C_2H_3O . H . N . C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{Hg}>SO_4$ wurde durch Behandeln des oben beschriebenen, in Wasser gelösten Acetates mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es bildet Büschel von farblosen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol unlöslich, in verdünnter erwärmter Essigsäure, in Ammonium und Natriumacetat löslich sind. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

Darstellung von kernsubstituirten Monosulfosäuren des Acetanilids, seiner Homologen und Substitutionsproducte. D. R.-P. No. 101 777 von F. Hoffmann-La Roche & Cie. in Basel. Es wurde gefunden, dass bei der Einwirkung von sauren oder neutralen schwefligsauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden auf Kern-Halogensubstitutionsproducte des Acetanilids, seiner Homologen (z. B. Exalgin) und Substitutionsproducte (z. B. Phenacetin) in einem geeigneten Verdünnungsmittel bei höherer Temperatur sich das Halogen quantitativ gegen die Sulfogruppe austauschen lässt und man auf diese Weise zu den entsprechenden freien Sulfosäuren bezw. zu deren Salzen gelangt. Das acetanilidsulfosaure Natron ist ein weisses, mikrokrystallinisches, geruchloses Pulver von schwach saurer Reaction, in Wasser äusserst leicht löslich, in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. dagegen unlöslich. Es wird als Antipyreticum verwendet und hat gegenüber seiner Stammsubstanz, dem Antifebrin, den grossen Vorzug der Wasserlöslichkeit und Ungiftigkeit. Die gleichen Vorzüge vor seiner Stammsubstanz, dem Phenacetin, hat das phenacetinsulfosaure Natrium. Das Natriumsalz des Sulfomethylacetanilids zeigt ebenfalls antipyretische und anodische Eigenschaften.

Ueber eine Synthese aromatischer Thioanilide berichtete L. Gattermann [1]). Die Senföle wirken bei Gegenwart von wirksamem Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenoläther ein, indem Thioanilide gebildet werden. Die Reaction verläuft in zwei Phasen, indem zuerst aus dem Senföl unter Anlagerung von Salzsäure das Chlorid einer substituirten Thiocarbaminsäure entsteht, welches dann mit dem Kohlenwasserstoff etc. unter Austritt von Salzsäure reagirt: 1. $C_6H_5 . NCS + HCl = C_6H_5 . NH . CS . Cl$; 2. $C_6H_5\boxed{H + Cl} . CS . NH . C_6H_5 = HCl + C_6H_5 . CS . NH . C_6H_5$. Die so erhaltenen Thioanilide sind sehr

1) Journ. prakt. Chem. 1899, 572.

gut krystallisirende Körper, die nur schwer, am besten mit verdünnter Sodalösung unter Druck bei 170—180° verseift werden. Verf. hat die Reaction bei Benzol, Toluol, o- und m-Xylol und einer grossen Anzahl von Phenoläther mit verschiedenen aromatischen Senfölen durchgeführt. Auf die einzelnen Körper einzugehen, würde zu weit führen.

c. Phenole und Derivate derselben.

Die Isolirung und Trennung von Phenolen und Phenolderivaten beruht auf der Fähigkeit einer Reihe dieser Substanzen, mit Chlorcalcium und zahlreichen anderen, theils organischen, theils anorganischen Körpern charakteristische Verbindungen einzugehen, während diese Eigenschaft vielen anderen Phenolen und allen indifferenten Substanzen (Kohlenwasserstoffen etc.) fehlt. Zur Darstellung derartiger Verbindungen können z. B. Chlorlithium, Chlorcalcium, Chlorstrontium, Natriumformiat, Kalium-, Natrium-, Bleiacetat, Natriumsuccinat, Natrium- und Kaliumbenzoat, Natriumsalicylat, benzolsulfosaures Natrium, xanthogensaures Kalium etc., andererseits Carvacrol, o-Chlorphenol, Guajakol, Kreosol, Eugenol etc. dienen. Ein- und zweiwerthige Phenole besitzen die Eigenschaft, derartige Verbindungen einzugehen. Erklärt wird diese Art von Verbindungen durch die Annahme, dass das Phenol in den betreffenden Verbindungen die Rolle des Krystallwassers übernommen hat. Es sind farblose, meist luftbeständige Pulver, die nur bei Abwesenheit von Wasser entstehen. Es ist daher Sorge zu tragen, durch Trocknen der angewendeten Substanzen bis zur Krystallwasserabgabe und Anwendung geeigneter Lösungs- und Waschmittel jede Spur von Wasser fern zu halten. Die Wiedergewinnung der Phenole geschieht durch Uebergiessen der entstandenen Verbindungen mit Wasser und Destillation (bezw. Ausätherung) des abgeschiedenen Phenols mit Wasserdampf. Es werden z. B. 100 Th. Trikresol mit 75 Th. geschmolzenem und gepulvertem Natriumacetat innig verrieben. Die zum Theil erstarrte Masse wird mit Petroläther angerührt, abgesaugt und sorgfältig ausgewaschen. Das trockene Salz giebt, mit Wasser zersetzt, ein Oel, welches nach der Destillation erstarrt. D. R.-P. 100418. Chem. Werke vorm. Heinr. Byk, Berlin [1]).

Eine neue Methode zur Bestimmung der Carbolsäure und anderer Phenole nach Riegler [2]) beruht auf folgendem: In alkalischer Lösung giebt Phenol und p-Diazonitranilin einen rothen, in Wasser löslichen Diazokörper: $C_6H_4NO_2N:NCl + C_6H_5.OH + 2\,NaOH = NaCl + 2\,H_2O + C_6H_4NO_2N:N.C_6H_4ONa$. Auf tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction und tüchtiges Rühren scheidet sich ein gelber Körper aus: $C_6H_4NO_2N:N.C_6H_4.OH$, der in Wasser fast völlig unlöslich

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 8. 2) Chem. Centralbl. 1899, II, 322.

ist und zur quantitativen Bestimmung dienen kann. Zur Bereitung des p-Diazonitranilins giebt man in ein 200 cc-Fläschchen 5 g p-Nitranilin, 25 cc Wasser und 6 cc reine concentrirte Schwefelsäure, schüttelt um, fügt 100 cc Wasser und sofort 3 g Natriumnitrit, in 25 cc Wasser gelöst, zu und füllt zu 500 cc auf. Dieses Reagens wird filtrirt und im Dunkeln aufgehoben. Zur Bestimmung des Phenols werden 50 cc seiner wässerigen Lösung, die nicht mehr als 0,1 g Phenol enthalten dürfen, mit 10 cc einer 5 %igen Sodalösung versetzt, 20 cc der Diazolösung zugegeben, dann unter stetem Schütteln tropfenweise verdünnte Schwefelsäure (1:5) bis zur Entfärbung und stark saueren Reaction. Nach 2—3 Stunden wird durch ein bei 100° getrocknetes gewogenes Filter filtrirt, mit Wasser bis zum Ausbleiben der sauren Reaction gewaschen und bei 100° getrocknet. Zum erhaltenen Gewicht werden 0,0002 g für je 100 cc Flüssigkeit addirt. Die Methode soll mit gleich genauen Resultaten allgemein auf Phenole anwendbar sein, z. B. Guajakol, Thymol. Bedingung ist, dass NH_3, dessen Salze, Amine u. a. in der Lösung nicht vorhanden sind, da sie mit p-Diazonitranilin analoge Verbindungen geben.

Zur Bestimmung der Phenole des Handels lässt sich nach Schryver[1]) die Eigenschaft des Natriumamides, sich mit Alkoholen zu Ammoniak und Natriumalkylat umzusetzen, heranziehen: $NaNH_2 + C_6H_5OH = NaOC_6H_5 + NH_3$. Man giebt etwa 1 g des feingepulverten Natriumamides in 50—60 cc Benzol und kocht das Benzol 10 Minuten lang am Rückflusskühler, indem man trockne Luft durch den Apparat saugt. Dieses Kochen hat den Zweck, jede Spur dem Amid etwa anhaftenden Ammoniaks zu entfernen. Dann fügt man das in Benzol gelöste Phenol tropfenweise durch einen Scheidetrichter zu und fängt das Ammoniak in einer mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure beschickten Vorlage auf, wobei das Durchleiten von Luft und Erhitzen fortgesetzt wird. Wenn die Phenollösung vollends zu dem Natriumamid gegeben und das gebildete Ammoniak durch die Normalschwefelsäure absorbirt ist, titrirt man dieselbe zurück und berechnet nach obiger Gleichung die Menge des vorhanden gewesenen Phenols auf Grund der Menge des absorbirten Ammoniaks. Bis auf etwa 1 % soll diese Methode bei Phenol, Kresol, Guajakol und Thymol sichere Resultate gewährleisten.

Ueber eine allgemeine Bildungsweise von gemischten Kohlensäureäthern aus der Fett- und der aromatischen Reihe. P. Cazeneuve und A. Morel[2]) haben einen neuen und practischen Weg eingeschlagen, um zu gemischten Kohlensäureäthern zu gelangen, und zwar, indem sie verschiedene Alkohole mit neutralen Phenolcarbonaten bei Gegenwart gewisser organischer Basen erhitzten. So liefert z. B. $(C_6H_5)_2CO_3$, wenn man es mit verschiedenen homologen Alkoholen bei Anwesenheit von Harnstoff erhitzt, gute Ausbeuten. Aehnlich wie Harnstoff wirken Anilin, Natrium-

1) Chem. and Drugg. 1899, No. 918. 2) Compt. rend. 126, 1871.

sulfanilat, Dimethylanilin, Pyridin, Chinolin, Dimethylpiperazin. Auch andere Phenolcarbonate, z. B. die Carbonate des Guajakols, Thymols, Kresols etc., reagiren unter Bildung der entsprechenden Aether. Da diese Bildung der Aether nur bei Anwesenheit von Basen erfolgt, so nimmt Verf. an, dass vermuthlich die Basen unter Bildung von Alkoholaten mit den Alkoholen zusammentreten, und dass die Bildung der gemischten Aether im Sinne der nachstehenden Gleichung stattfindet:

$$CO{<}^{OC_6H_5}_{OC_6H_5} + \underset{\text{Alkoholat vom Pyridin}}{C_2H_5OH \,.\, C_5H_5N} = CO{<}^{OC_2H_5}_{OC_6H_5} + \underset{\text{Phenolat vom Pyridin.}}{C_6H_5OH \,.\, C_5H_5N}$$

Auch Natriumalkoholat vermag in prompter Weise mit dem Phenolcarbonat gemischte Aether zu liefern:

$$CO{<}^{OC_6H_5}_{OC_6H_5} + C_2H_5ONa = CO{<}^{OC_2H_5}_{OC_6H_5} + C_6H_5ONa.$$

In dem letztgenannten Falle verläuft die Reaction rasch, in den meisten Fällen sogar in der Kälte.

Darstellung der gemischten Phenyl- und Aethylphosphate; von Albert Morel[1]). Zur Darstellung der gemischten Phosphorsäureäther können folgende 3 Methoden benutzt werden: 1. Einwirkung von Natriumäthylat auf die Phenylchlorphosphate, 2. Einwirkung von Phenolnatrium auf die Aethylchlorphosphate, 3. Einwirkung der Alkoholate auf Triphenylphosphat. In der vorliegenden Abhandlung berichtete der Verf. über die Reactionsproducte der Einwirkung der Phenylchlorphosphate auf Aethylalkohol und Natriumäthylat. Die Phenylchlorphosphate erhält man durch Erhitzen von 1 bezw. 2 Molekülen Phenol mit 1 Molekül $POCl_3$ bis zum Aufhören der HCl-Entwickelung. Das Phenyldichlorphosphat $PO(OC_6H_5)Cl_2$ siedet bei 241—242°, das Diphenylmonochlorphosphat $PO(OC_6H_5)_2Cl$ unter 18 mm Druck bei 202 bis 203°. Bei der Einwirkung von 1 Molekül Alkohol auf das Phenyldichlorphosphat entsteht das Phenyläthylchlorphosphat $PO(OC_2H_5)(OC_6H_5)Cl$, ein fast farbloses, stechend riechendes Oel, das nicht ohne Zersetzung destillirt werden konnte. Durch halbstündiges Erhitzen mit Wasser geht dieses Product in die freie Säure $PO(OC_2H_5)(OC_6H_5)(OH)$, eine syrupöse Flüssigkeit, über, deren Baryum-, Blei- und Natriumsalz dargestellt wurden. Das durch Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf eine alkoholische Lösung des Aethylphenylchlorphosphats entstehende Aethylphenylphosphamin $PO(OC_6H_5)(OC_2H_5)NH_2$ stellt kleine, weisse Schuppen vor, die sehr leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser, Aether und Chloroform sind und ohne Zersetzung bei 133° schmelzen. Das auf analoge Weise dargestellte Aethylphenylphosphanilin $PO(OC_6H_5)(OC_2H_5)(NHC_6H_5)$ krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom F.-P. 143°. Lässt man gleiche Moleküle absoluten Alkohols und Aethylphenylchlorphosphats auf dem Wasserbade aufeinander einwirken, so tritt HCl-Entwickelung ein. Beim De-

---

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 491—97.

stilliren des Reactionsproductes unter 20 mm Druck geht zwischen 50 und 100° eine farblose Flüssigkeit über, die aus Phenol und Phenetol besteht; oberhalb 100° tritt Zersetzung ein. Die gleiche Reaction findet bei der Einwirkung von Alkohol auf Diphenylchlorphosphat statt, es bildet sich also in beiden Fällen der erwartete gemischte Aether $(PO)(OC_6H_5)(OC_2H_5)_2$ nicht. Letzterer, ein farbloses Oel vom Sdp. 200—230° unter gewöhnlichem und von 146—162° unter 18 mm Druck und dem spec. Gew. von 1,1487 bei 0°, entstand hingegen durch Einwirkung zweier Moleküle Natriumäthylat auf Phenyldichlorphosphat. Durch Einwirkung eines Molekül Natriumäthylat auf Diphenylchlorphosphat gewinnt man in analoger Weise das Diphenyläthylphosphat $PO(OC_6H_5)_2(OC_2H_5)$, ein farbloses Oel, das unter 60 mm Druck bei 240 bis 263°, unter 18 mm Druck bei 211—221° und unter 14 mm Druck bei 208—220° siedet und bei 0° ein spec. Gew. von 1,2113 besitzt.

Darstellung von Glykokollphenolestern. Man lässt auf Chloressigsäureester der Phenole secundäre Amine der aliphatischen Reihe einwirken. Ausgeführt wurde das Verfahren unter Zuhilfenahme der Chloressigsäureester des Phenols, des o-, m- und p-Kresols, des Guajakols und Kreosols. Die erhaltenen Endproducte sind als basische Verbindungen befähigt, Salze zu bilden und in solcher Form wasserlöslich; sie sind geruchlos, ungiftig und stark antiseptisch wirkend. — Zu einer Lösung von 50 Theilen Guajakol und 230 Theilen Monochloressigsäure in 100 Theilen Pyridin giebt man unter Eiskühlung 65 Theile Phosphoroxychlorid und erwärmt die Flüssigkeit ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade. Man erhält so den Chloracetylester des Guajakols, den man isolirt und mit secundären Aminen zu den entsprechenden Glykokollestern umsetzt. D. R.-P. 105346. A. Einhorn-München[1]).

Herstellung saurer Phenolsalze zweibasischer Säuren. Saure Phenolsalze zweibasischer Säuren, welche in der Pharmacie etc. Verwendung finden, werden dargestellt, indem man eine Phenolnatrium-Verbindung auf das Anhydrid einer zweibasischen Säure einwirken lässt in Gegenwart einer chemisch inactiven Flüssigkeit und dann das so erzeugte Phenolnatriumsalz der Säure mit einer verdünnten Mineralsäure zersetzt. In den meisten Fällen empfiehlt es sich, das Phenol mit einem Lösungsmittel, wie Xylol oder Benzol zu mischen, metallisches Natrium in der Phenollösung aufzulösen, event. unter Erwärmen, und dann das Anhydrid der Lösung hinzuzufügen. Es scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag des Natriumphenolsalzes aus und dieser wird mit Wasser ausgewaschen. Das saure Phenolsalz wird aus den Waschwässern durch eine Mineralsäure ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus passenden Lösungsmitteln gereinigt. Wenn das Natriumphenolsalz sehr leicht durch Wasser hydrolisirt wird, so wird es aus den Lösungsmitteln abgeschieden, gepresst, getrocknet, ge-

1) Chem.-Ztg. 1899, S. 999.

pulvert und dann durch 10 %ige Schwefelsäure zersetzt, die mit Aether überschichtet ist, in welchem sich das freie saure Phenolsalz lösen wird. Nach vorstehendem Verfahren sind die folgenden sauren Salze bereitet worden: saures kamphersaures Phenol, bernsteinsaures, kamphersaures und phthalsaures Thymol, kamphersaures und bernsteinsaures Guajakol, kampfersaures Carvacrol, β-Naphthol, Salol, p-Bromphenol, 2,4-Dibromphenol und m-Nitrophenol. Die sauren Phenolsalze können in Metall-, Alkyl- und Phenylderivate umgewandelt werden. Engl. Pat. 16994, H. S. Wellcome und S. B. Schryver, London [1]).

Darstellung pulverförmiger Carbolsäure. Carbolsäure erhält man in Form eines nicht hygroskopischen Pulvers, indem man ein Wasser bindendes Agens, welches keine chemische Wirkung auf die Carbolsäure hat und sich durch Absorption von Wasser nicht verflüssigt, mit krystallisirter Carbolsäure vermischt, dann trocknet und das Gemisch pulverisirt. Zu vorstehendem Zwecke können folgende Körper verwendet werden: Borsäureanhydrid, Arsentrioxyd, oder basische Anhydride (wie Aluminiumoxyd oder Magnesiumoxyd) oder entwässerte Salze, wie calcinirter Borax oder Alaun, oder endlich die entwässerten Salze von Phosphor-, Pyrophosphor- und Metaphosphorsäure. Engl. Pat. 22136 von F. Lutze, Berlin [2]).

Ueber die Ursache des Rothwerdens von Phenolen hat J. Walter [3]) Versuche angestellt und gefunden, dass die Färbung durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufen wird, indem Metalle als Sauerstoffüberträger wirken; und zwar kommt hierbei der Eisengehalt der Gläser in Betracht. Beim Aufbewahren von Resorcin in grünen Gläsern beginnt die Röthung von der Wand aus. Völlig eisenfreie Carbolsäure zeigt, in grünen Gläsern aufbewahrt, Eisenreaction. Zum Beweise wurden grüne Gläser innen paraffinirt. Darin aufbewahrte Carbolsäure wurde bei Eisensulfatzusatz am dritten Tage, mit Wasserstoffperoxyd schon am zweiten Tage roth, während Carbolsäure ohne Zusatz sich in drei Monaten nicht veränderte, und Carbolsäure ohne Zusatz in nicht paraffinirtem Glase in 10 Tagen sich zu röthen begann. Die Carbolsäure löst also aus dem Glase Eisenoxydul, welches sich bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit langsam oxydirt unter Bildung von Wasserstoffperoxyd, welches dann die Röthung hervorruft.

A. Conrady [4]) glaubt, diese Reaction anders deuten zu müssen, indem es sich nach seinen Versuchen hier um eine directe Bildung von Phenoleisen handele, wobei die Kieselsäure des gelösten Eisensilicates zur Abscheidung gelange. Dasselbe geschehe auch mit dem Glase, weshalb Spuren von Phenolalkali in der Carbolsäure meist anzutreffen sein werden. Zweitens könne auch absorbirtes Ammoniak die Rothfärbung bedingen, und drittens würde für letztere ein Aldehydgehalt der Carbolsäure noch in Frage kommen, da bekanntlich die Aufnahmegefässe oftmals mit Alkohol

1) Chem.-Ztg. 1899, S. 1030. 2) d. Chem.-Ztg. 1899.
3) Chem.-Ztg. 1899. 4) Apoth.-Ztg. 1899, 138.

nachgespült und Reste desselben in Folge der starken Lichtbrechung der Carbolsäure dann zu Aldehyd oxydirt werden. Nach Salzsäurezusatz und schwachem Erwärmen tritt die Aldehydfärbung noch deutlicher hervor, während eine eisenhaltige Carbolsäure ohne Erwärmen Gelbfärbung ($FeCl_3$) zeigt; bei ammoniakalischer Säure tritt die Nebelbildung auf.

Das Rothwerden der Carbolsäure; von A. Roderfeld[1]); von A. Conrady[2]).

Ueber die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf wässerige Phenollösung. Gleichzeitig, jedoch ganz unabhängig von einander, erkannten B. Grützner[3]) und Otto Dimroth[4]), dass Wasserstoffatome im Benzolkerne sich direct und leicht durch einwerthige Reste von Quecksilberoxydsalzen ersetzen lassen. Schon beim Stehen einer heiss bereiteten Lösung von Alaun, Zinksulfat, Quecksilberchlorid und Carbolsäure in Wasser scheiden sich röthlich gefärbte Kryställchen ab, die aus Quecksilber, Chlor und Phenol bestehen. Wiederholte Versuche ergaben, dass die Krystallbildung aus einer kalt gesättigten Quecksilberchlorid- und 5 %igen wässerigen Phenollösung nach dem Erhitzen bis zum Sieden und Wiedererkaltenlassen am vortheilhaftesten stattfindet. Aus dem Filtrat lässt sich dann durch erneutes Erhitzen eine zweite, dritte, ja selbst eine vierte Abscheidung von Krystallen erzielen. (Neben den charakteristischen, moosartig verzweigten, in Kalilauge leicht löslichen Kryställchen sind jedoch reichlich amorphe Theilchen zu beobachten, die sich als Quecksilberchlorür erwiesen). Durch vorsichtiges Abwaschen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurde die Verbindung rein erhalten. Dieselbe ist in Wasser fast unlöslich, in mit etwas Alkali versetztem Wasser dagegen leicht löslich, aus welcher Lösung durch Kochen kein Quecksilber gefällt wird. Schwefelammonium und Ammoniak fällen erst nach dem Kochen Quecksilbersulfid aus. Salzsäure-haltiges Wasser zerlegt die Verbindung beim Kochen in ihre Bestandtheile. Die gefundenen analytischen Zahlen stimmen auf die Formel: $C_6H_4OH . HgCl$, und zwar ist der Wasserstoff im Benzolkerne durch den einwerthigen Rest HgCl ersetzt, wofür die Löslichkeit der Substanz in Alkalilauge spricht. Die Bildung des neuen Körpers erfolgt mithin nach folgender Gleichung: $C_6H_5OH + HgCl_2 = C_6H_4 . OH . HgCl + HCl$; die freiwerdende Salzsäure wurde thatsächlich durch Congoroth und Methylviolett nachgewiesen. Durch blosses Erhitzen von Benzol mit trockenem Quecksilberacetat gelang es Dimroth bereits, dass von Dreher und Otto aus Quecksilberdiphenyl und Essigsäure dargestellte Phenylquecksilberacetat zu erhalten. Wird statt des Benzols das noch leichter reagirende Phenol angewendet, so bildet sich Oxyphenyldiquecksilberdiacetat, während aus der heissen Mutterlauge nach Zusatz von Kochsalzlösung noch zwei weitere Verbindungen

1) Apoth.-Ztg. 1899, 147. 2) ebenda 154.
3) Archiv der Pharm. 1898, 622. 4) Ber. d. D. chem. Ges.

das p-Oxyphenylquecksilberchlorid und die entsprechende Orthoverbindung erhalten wurden. Die letzteren Verbindungen lieferten mit Jodmethyl und Alkohol gekocht o- bezw. p-Anisylquecksilberjodid. Die von Grützner erhaltene Verbindung ist höchst wahrscheinlich das Parasalz, dessen Schmelzpunkt bei 210° liegt, während Dimroth dafür 219 bis 220° angiebt.

Ueber Chlorderivate des Phenylcarbonates. Zur Gewinnung von Chlorderivaten von Phenylcarbonat schlägt E. Barral[1]) folgende neue Methode vor. Phenylcarbonat in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in eine grosse mit Chlor gefüllte Flasche eingetragen, vermag selbst nach Belichtung von einigen Tagen kein Chlor zu absorbiren. Es tritt aber eine momentane sehr lebhafte Reaction ein unter bemerkbarer Temperaturerhöhung, wenn man eine kleine Menge Jod in die Flasche giebt, es wird Salzsäure gebildet und die Chlorfärbung verschwindet. Man füllt die Flasche wiederholt mit Chlor, bis von dem Phenylcarbonat nichts mehr absorbirt wird. Verf. erhielt so ein Dichlorphenylcarbonat $CO(OC_6H_4Cl)_2$. Dasselbe bildet weisse Nadeln vom Schmp. 142°, es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in der Kälte in Benzol und absolutem Alkohol, sehr leicht löslich aber in der Hitze in den letzten Lösungsmitteln. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge zersetzt sich der Körper sehr leicht. Leitet man Chlor direct in mit Jod oder Antimonpentachlorid versetztes Phenylcarbonat, so kann man noch mehr Chlor einführen und man gelangt zu höher als 142° schmelzenden Verbindungen.

Weinsäurediphenylester wird durch Condensation von Weinsäure und Phenol mittelst Phosphoroxychlorid erhalten:

$$\begin{matrix} CHOH-COOH \\ | \\ CHOH-COOH \end{matrix} + 2\,C_6H_5OH = \begin{matrix} CHOH-COOC_6H_5 \\ | \\ CHOH-COOC_6H_5 \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Es krystallisirt in feinen, seidenglänzenden Nadeln, verflüchtigt sich theilweise ohne Zersetzung, riecht schwach aromatisch, ist unlöslich in Wasser, schmilzt beim Erhitzen der wässerigen Aufschwemmung zu einem Oel und ertheilt den Wasserdämpfen aromatischen Geruch. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, in Aether und Glycerin. Die Lösungen reagiren neutral. Schmelzpunkt 101—102° C. Der Ester soll bei Stoffwechselstörungen, z. B. Gicht, angewendet werden. D. R.-P. 101860. J. H. Kreis, München[2]).

Ueber die bactericide Fähigkeit und Giftigkeit der drei isomeren Kresole und des Phenols; von Hans Hammerl[3]). Nach den Untersuchungen des Verf. kommen für die Desinfectionspraxis und bei der Wundbehandlung von den Kresolpräparaten vor allem das Ortho- und Parakresol infolge ihrer grösseren Wasserlöslichkeit in Betracht. Beide sind der Carbolsäure in gleichprocentigen Lösungen bedeutend überlegen, namentlich, wenn die

---

1) Compt. rend. 126, 908. 2) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 273.
3) Hyg. Rundsch. 1899, S. 1017.

abzutötenden Bacterien in stark eiweisshaltigen Flüssigkeiten sich befinden. Sowohl das Ortho- als auch des Parakresol sind im Stande, sofort in 1 %igen Lösungen die vegetativen Formen im Verlauf einer Minute sicher zu vernichten und entsprechen damit in genügender Weise den Anforderungen, welche an ein brauchbares Wunddesinficiens gestellt werden müssen. Das Phenol steht in gleichprocentigen Lösungen an keimtödtender Kraft dem Kresol bedeutend nach, erweist sich aber bei der üblichen Versuchsanordnung weniger giftig als das Para- und Orthokresol. Bei fast gleichem Werth hinsichtlich der bactericiden Wirksamkeit ist das Parakresol nicht unbeträchtlich giftiger, als das Orthokresol.

Ueber die desinficirende Wirkung des Metakresols Hauff im Vergleich zu Orthokresol, Parakresol, Trikresol Schering, Phenol und Guajakol; von C. Sybold[1]). Die Ergebnisse seiner Versuche über die Wirkung des Metakresols Hauff im Vergleich zu den oben genannten Präparaten fasst Verf. in folgenden Sätzen zusammen. Gegenüber dem Milzbrandbacillus und seinen Sporen sind die sämmtlichen untersuchten Präparate gleich unwirksam, sie haben in 2 %igen Lösungen die Sporen desselben nach 26tägiger Einwirkung nicht abzutöten vermocht. Die Kresole übertreffen das Phenol und das Guajakol bedeutend an desinficirender Wirkung gegenüber den vegetativen Mikroorganismen: Staphylococcus pyogen. aur., Bac. pyocyaneus und Bac. prodigiosus. Unter den Kresolen wirkt am stärksten das Metakresol Hauff gegen die genannten Bacterien, nach ihm kommt das Parakresol; Orthokresol und Trikresol wirken ziemlich gleich, sie kommen erst in dritter Linie. Unter den isomeren Kresolen ist das giftigste Präparat das Parakresol, am ungiftigsten das Metakresol. Der Zusatz von 18 g Natr. chlorat. zu 100 g einer ½ %igen Metakresollösung steigert die desinficirende Wirkung desselben erheblich; für die practische Anwendung eignet sich jedoch dieser hohe Kochsalzzusatz nicht; geringere Gaben von Kochsalz haben keine Wirkung.

Metakresolum syntheticum „Kalle“ ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 201,7° C. siedet und sich zu 2 % in Wasser leicht auflöst. Das in einer Kältemischung erstarrte Präparat ist schneeweiss, krystallisirt und schmilzt bei + 10,1°[2]).

Dihydroanethol erhielt A. Klages[3]) durch Reduction von Anethol mittelst Natrium und Alkohol. Das Dihydroanethol $C_{10}H_{14}O$ ist ein dünnflüssiges, leicht flüchtiges Oel von anisartigem Geruch. Es ist identisch mit dem bereits bekannten Methyläther des normalen p-Propylphenols. Das dem Anethol (aus Anisöl) isomere Esdragol $C_{10}H_{12}O$ (aus Esdragonöl) verhält sich bei der Reduction mit Natrium und Alkohol indifferent. Dagegen verhält sich das Asaron $C_{12}H_{16}O_3$ (aus Asarum europaeum),

1) Ztschr. f. Hyg. u. Infkrkh., B. XXIX 1898, S. 377.
2) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 340.
3) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1899, 32, 1436.

welches vor kurzem von Gattermannn auch synthetisch dargestellt worden ist, wie das Anethol. Es nimmt bei der Reduction mittelst Natrium und Alkohol zwei Atome Wasserstoff auf und geht in einen Propyl-oxyhydrochinon-trimethyläther über. Dies Dihydroasaron bildet ein farb- und geruchloses, ziemlich dünnflüssiges Oel.

Darstellung von Monojodthymol. D. R.-P. No. 107509 von Kalle & Co. in Ludwigshafen a. Rh. 75 kg Thymol werden in 60 kg Natronlauge (40° B.) und 10 hl Wasser gelöst. Zu dieser Lösung lässt man unter Rühren eine solche von 127 kg Jod und 127 kg Jodkalium in 4 hl Wasser einfliessen. Man kühlt hiernach die etwas warm gewordene Reactionsmasse ab, macht durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schwach sauer und filtrirt das abgeschiedene Product von der Mutterlauge ab. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man das Monojodthymol vom Schmelzpunkt 68—69°. Oder: Zu einer Lösung von 127 kg Jod in 600 kg Natronlauge und 20 hl Wasser lässt man 75 kg Thymol zufliessen. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt das Monojodthymol aus und wird auf die gleiche Weise wie beim 1. Beispiel isolirt.

Thymolcarbonat. Wenn man trockenes Phosgengas in eine alkalische Guajakollösung einleitet, so bildet sich bekanntlich Guajakolcarbonat. Ganz analog lässt sich nach J. F. Pool[1]) auch das Thymolcarbonat darstellen, welches überall da, wo Thymol zu innerlichen Zwecken vielfach verordnet wird, als Ersatz für dasselbe Anwendung finden dürfte. Man entwickelt das Phosgengas aus Chloroform durch Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure, wäscht und trocknet das Gas sorgfältig und leitet es dann in eine Lösung von Thymol in 20%iger Natronlauge. Verf. löste 10 g Thymol in der berechneten Menge dieser Lauge, trennte die nach einiger Zeit gebildete Schicht von hellbraunem Thymolnatrium von der unteren, wässrigen Schicht und leitete das Kohlenoxychlorid hinein. Die sich bildende Flüssigkeit schmeckte zuerst sehr scharf und war natürlich noch durch Chlornatrium, andere Nebenproducte und wiederum frei gewordenes Thymol verunreinigt. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit schwacher Natronlauge lassen sich diese Körper entfernen und man erhält das Thymolcarbonat als schwere, hellgelbe, syrupartige Flüssigkeit, die sich beim Abkühlen zwar verdickt, aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Das Präparat ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, von neutraler Reaction. Die bekannten Thymolreactionen giebt es nicht. Durch wässrige Natronlauge wird es nicht gespalten, dagegen sofort durch alkoholische Natronlauge, wobei sich eine spirituöse Schicht von Thymolnatrium und eine wässrige Lösung von Soda bildet. Beim Erhitzen des Thymolcarbonats bildet sich Kohlensäure und voraussichtlich Oxythymen. Pool glaubt, dass das Thymolcarbonat den Magen unzersetzt passirt und desshalb der

1) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. 1899, 130.

bei der Darreichung von reinem Thymol vielfach beobachtete Brechreiz bei der Anwendung des Carbonats zu umgehen sein wird. Hierauf würde sich der etwaige therapeutische Werth des Präparates begründen. Als weiteren Vortheil bezeichnet Verf. den Umstand, dass das fast geschmacklose Carbonat auch in der Kinderpraxis leicht anwendbar sein wird.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Thymol. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Thymol (Erwärmen von 60 g Thymol mit 50 g 66° Schwefelsäure auf dem Wasserbade) entsteht nach J. H. Stebbins[1]) eine krystallinische Masse, die mit einer kleinen Menge eines hellen Oeles verunreinigt ist. Letzteres wird abgesaugt. Die feste Sulfosäure wurde durch das Baryumsalz gereinigt, das je nach den Bedingungen in zwei Formen krystallisirte. Die freie Säure schmilzt bei 91 bis 92°. Das bei der Darstellung entstehende Oel wird gleichfalls fest und stellt nach der Ansicht des Verf. die Disulfosäure vor: $C_6H(CH_3)C_3H_7(OH)(SO_3H.)_2$.

Methenyldi-o-anisidin wird nach einem C. Goldschmidt in Frankfurt a. M. ertheilten Zusatz-Patente (103982) dargestellt durch längeres Erhitzen von o-Anisidin mit Orthoameisensäureester:

$$2C_6H_4<^{OCH_3}_{NH_2} + CH(OC_2H_5)_3 = {C_6H_4(OCH_3)N \atop C_6H_4(OCH_3)NH}>CH + 3C_2H_6O$$

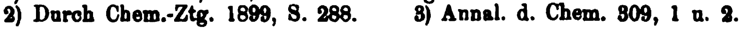
Man will die Base wie ihre Salze bei der localen Anästhesie in Anwendung bringen.

Darstellung des primären Citrats des p-Phenetidins und des p-Anisidins. Aequivalente Mengen p-Phenetidin bezw. p-Anisidin und Citronensäure werden entweder direct oder in einem geeigneten Lösungsmittel (Alkohol) zusammengebracht. Monophenetidincitrat bildet weisse, geruchlose, nach Citronensäure schmeckende Prismen; es ist sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol und schmilzt bei 186°. Monoanisidincitrat besitzt ähnliche Eigenschaften, es schmilzt bei 187°. Beide Präparate werden bei rheumatischen und fieberhaften Erkrankungen verwendet. D. R.-P. 101951. L. Roos, Frankfurt a. M.[2]).

Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenacetin. Wenn man Phenacetin ein bis zwei Stunden mit der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so wird dasselbe nach G. Cohn[3]) glatt sulfurirt unter Bildung von Phenacetinsulfosäure, deren Natronsalz leicht zu erhalten ist. Ist dagegen die Schwefelsäure wasserhaltig (80—90 % SO_3), so entweicht beim Erhitzen Essigäther, während sich schon in der Hitze ein weisser, krystallinischer Niederschlag von p-Amidophenolsulfosäure bildet. Bei Anwendung concentrirterer Säure (90 %) entsteht nebenher auch schweflige Säure. In dem schwefelsauren Filtrat der p-Amidophenolsulfosäure ist p-Amidophenol enthalten.

Als Identitätsreaction für Phenacetin lässt sich nach G. Cohn

1) Journ. Amer. 21, 276, d. Ztschr. f. angew. Chem. 1899.
2) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 288. 3) Annal. d. Chem. 309, 1 u. 2.





(l. c.) die oben erwähnte Abspaltung von Essigäther beim Erhitzen mit Schwefelsäure heranziehen. Man kann es hierdurch vom Antifebrin und anderen gebräuchlichen Arzneimitteln unterscheiden. Die Reaction ist sehr scharf und gestattet den Nachweis ganz geringer Mengen. Uebergiesst man gepulvertes Phenacetin mit 50 %iger Schwefelsäure, so löst es sich schnell auf. Einige Secunden darauf erstarrt die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei. Hier hat sich ein Sulfat der Substanz gebildet, das durch Wasser sofort und vollständig in seine Componenten zerfällt. Kocht man schliesslich Phenacetin mit 50 %iger Schwefelsäure oder zweckmässig mit noch verdünnterer Säure, so zerfällt es glatt in Essigsäure und Phenetidin.

Darstellung von Acet-p-amidophenoxylacetamid. Das Amid der Acet-p-amidophenoxylessigsäure

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH.COCH_3 & (1) \\ O.CH_2CONH_2 & (4) \end{matrix}\right.$$

kann nach dem D. R. P. 96492 [1]) erhalten werden durch successive Umwandlung von p-Nitrophenol in Nitrophenoxylessigsäure, Nitrophenoxylessigester, Amidophenoxylessigester, Acetamidophenoxylessigester, Acetamidophenoxylacetamid bezw. Umwandlung der Nitrophenoxylessigester zuerst in Nitrophenoxylacetamid und darauffolgende Reduction und Acetylirung des letzteren. Es gelingt nun, das Acet-p-amidophenoxylacetamid auf wesentlich einfachere Weise darzustellen, und zwar durch Einwirkung von Monochloracetamid $ClCH_2CONH_2$ auf Salze des Acet-p-amidophenols entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH.COCH_3 & (1) \\ OK & (4) \end{matrix}\right. + ClCH_2CONH_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH.COCH_3 & (1) \\ O.CH_2CONH_2 & (4) \end{matrix}\right. + KCl$$

Bei dem Verfahren wird 1 Mol. Acet-p-amidophenol in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge gelöst, die entsprechende Menge (1 Mol.) Chloracetamid hinzugefügt und längere Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. D. R.-P. 102315. Act.-Ges. f. Anilin-Fabrikation, Berlin [2]).

Herstellung von Oxyphenylguanidinen (Acoïnen). Die Oxyphenylguanidine werden durch Entschwefelung der durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf aromatische Basen erhältlichen thiocarbaminsauren Salzen, bezw. der aromatischen Thioharnstoffe bei Gegenwart derselben oder einer anderen Base dargestellt, wobei mindestens eine der Basen ein Amidophenolkörper sein muss; für den Fall, dass den zu entschwefelnden Substanzen ein Amidophenolkörper zu Grunde liegt, ist der Zusatz eines solchen entbehrlich. Bei den Reactionen ist zunächst die Entstehung eines Carbodiimids anzunehmen, das dann mit der Base ein Guanidin liefert:

$$1.\quad CS<\begin{matrix} NHC_6H_4OR \\ NHC_6H_4OR \end{matrix} + PbO = C(NC_6H_4OR)_2 + PbS + H_2O.$$

1) Durch Chem.-Ztg. 1899. S. 427. 2) dies. Ber. 1898, S. 352.

$$2.\ C(NC_6H_4OR)_2 + C_6H_4<^{OR_1}_{NH_2} = C\begin{cases} =NC_6H_4 . OR \\ -NHC_6H_4OR \\ -NHC_6H_4OR_1 \end{cases}$$

Als Entschweflungsmittel können ausser Bleioxyd auch andere Metalloxyde, -hydroxyde oder -chloride (z. B. Quecksilberchlorid), oder Metallpulver (Kupfer, Aluminium), ferner Jod und salpetrige Säure verwendet werden. Statt des Thioharnstoffes kann man auch den entsprechenden Harnstoff anwenden. Alsdann findet keine Schwefelwasserstoff-, sondern eine Wasserentziehung statt; dementsprechend sind die Schwefelwasserstoff entziehenden Mittel durch Wasser entziehende zu ersetzen. Die Präparate sollen bekanntlich als Anästhetica Verwendung finden. D. R.-P. 104361. Chem. Fabrik v. Heyden, Radebeul[1]).

Ueber die anästhetischen Eigenschaften von Alkyloxyphenylguanidinen (Acoïnen); von Trolldenier[2]). Verf. hat mit W. Hesse Versuche unternommen, um festzustellen, ob die Acoïne anästhesirende Eigenschaften besitzen und sich zur therapeutischen Verwendung eignen. Gearbeitet wurde mit folgenden Präparaten: 1. Triphenetylguanidinchlorhydrat, 2. symm. Di-p-phenetyl-mono-anisylguanidinchlorhydrat, 3. Tripararanisylguanidinchlorhydrat, 4. Diparananisylmonophenetylguanidinchlorhydrat, 5. Diphenylmonophenethylguanidin, 6. Di-p-phenetyl-mono-o-phenetylguanidin, 7. symm. Di-phenetyl-mono-phenylguanidinchlorhydrat, 8. symm. Di-p-phenetyl-mono-o-anisylguanidinchlorhydrat, 9. symm. Di-p-phenetyl-mono-p-tolylguanidinchlorhydrat und mit 10. symm. Di-p-tolylmono-p-phenolylguanidinchlorhydrat. Sie fanden, dass die Acoïne bei weitem weniger giftig sind als Cocaïn, und dass sie in schwachen Concentrationen das Cocaïn vielfach zu ersetzen vermögen, insbesondere schneller und länger wirken als Cocaïn, nebenbei haltbarer sind, während ihrer Anwendung in concentrirter Form ihre Aetzwirkung entgegensteht. Concentrirte Lösungen dürfen nicht zur endermalen oder subcutanen Anwendung kommen. Der Schleich'schen Originallösung ist bei endermalen Injectionen nach jeder Richtung überlegen eine Acoïnlösung nach folgender Formel: Acoïn. 0,1, Natr. chlorat. 0,8 Aqu. dest. 100,0. Wenn auch die Wirkung des unter 4 aufgeführten Diparanisylmonophenetylguanidinchlorhydrats im allgemeinen denen der übrigen Acoïne gleich ist, so verdient es doch seiner besseren Löslichkeit wegen vor den übrigen einen gewissen Vorzug. In Betreff der Haltbarkeit der Lösungen se bemerkt, dass sie vom directen Lichte mässig beeinflusst werden, ohne jedoch an ihrer Wirkungskraft wesentlich einzubüssen. Im Dunkeln aufbewahrt, sind sie längere Zeit haltbar. Schimmel- oder Spaltpilze haben keinen Einfluss auf die Lösungen. In stärkeren Concentrationen wirken sie antiseptisch, und selbst in so schwachen Lösungen, wie sie zum Gebrauche nothwendig sind, lassen sie keine Spaltpilze gedeihen. Immerhin erscheint es an-

1) Chem.-Ztg. 1899, S. 751. 2) Ther. Monatsh. 1899, S. 36.

gezeigt, die für Injectionen bestimmten Lösungen jedesmal frisch bereiten zu lassen oder aufzukochen.

Herstellung von Acoïn-Lösungen. Acoïn-Lösungen stellt man am besten her, indem man das Acoïn in die erforderliche Menge frisch destillirten Wassers schüttet und kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur schüttelt. Es tritt schnell vollkommene Lösung ein, vorausgesetzt, dass das benutzte Glas vorher mit Salzsäure ausgekocht und wieder mit Wasser ausgespült war. Hat man kein absolut reines, frisch destillirtes Wasser und kein von löslichen Alkalien befreites Glas angewendet, so erhält man opalisirende Lösungen, da die Acoïn-Base in Wasser unlöslich ist und schon durch Spuren von alkalischen Stoffen (Seifen usw.) theilweise abgeschieden wird. Opalisirende Lösungen kann man nach mehrstündigem Stehen durch Filtriren klar erhalten. Die klare Lösung hält sich im Dunkeln Tage lang. Man vermeide bei der Herstellung von Lösungen womöglich warmes Wasser. Auch ist es nicht rationell, eine kalte Lösung durch heisses Wasser zu verdünnen.

Cupriaseptol; von Gawalowski [1]). Mit dem Namen Cupriaseptol bezeichnet Verf. zwei Salze einer Phenolsulfosäure, die wahrscheinlich m-Phenolsulfosäure ist. Beide Salze enthielten 12,4 % Kupfer, aber 3 bezw. 4,8 % Schwefel.

Asterol; von F. Steinmann [2]). Asterol, wasserlösliches Hydrargyrum sulfophenylicum, wird von der Firma Hoffmann, La Roche & Cie. in Basel hergestellt und ist ein braunes Pulver, das in heissem Wasser löslich ist. Es lassen sich selbst concentrirte Lösungen, ohne Ausscheidungen befürchten zu müssen, aufbewahren. Das Mittel riecht nur schwach, in verdünnter wässeriger Lösung überhaupt nicht. Es enthält 17 % Quecksilberoxyd. Die Lösungen des Asterols werden weder durch Schwefelwasserstoff, noch Ferricyankalium, noch Jodkalium, noch Ammoniak gefällt. Zinnchlorür fällt daraus zunächst Quecksilberchlorür und dann rasch metallisches Quecksilber. Schwefelammonium reducirt zunächst und fällt erst beim Erwärmen schwarzes Schwefelquecksilber. Eiweisslösungen werden durch Asterol nicht gefällt. Verf. empfiehlt das neue Arzneimittel an Stelle von Sublimat und Carbolsäure für die Wundbehandlung in 2 bis 4 ‰ Lösungen.

Asterol, das von Steinmann als Wundantisepticum empfohlene Quecksilberpräparat, ist als parasulfosaures Quecksilberammoniumtartrat zu betrachten mit der Formel: $(C_{12}H_{10}O_8S_2Hg) . 4 . (C_4H_4O_6(NH_4)_2) + 8 H_2O$. Danach enthält das Präparat 15,1 % HgO. Das Asterol ist nach Schaerges [3]) ein mikrokrystallinisches, röthlich-weisses Pulver; es löst sich leicht in warmem Wasser und seine (selbst concentrirten) Lösungen bleiben beim Erkalten klar. Dass in dem Salze eine einheitliche Verbindung vorliegt,

1) Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1899, S. 367
2) Berl. klin. Wchschr. 1899, S. 229.
3) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, No. 13.

dürfte daraus hervorgehen, dass es sich leicht in Wasser löst, während das Paraphenolsulfoquecksilber in Wasser unlöslich und erst nach längerem Kochen mit Ammontartrat ziemlich schwer in Lösung zu bringen ist. Asterollösungen greifen Eisen nicht an und werden durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nur in der Hitze gefällt. Zinnchlorür fällt zunächst Quecksilberchlorür, aber dann sehr rasch metallisches Quecksilber. Durch Aetzalkalien, Ammoniak und Jodkalium werden Asterollösungen nicht gefällt.

Darstellung von Asterol. D. R.-P. No. 104904 für F. Hoffmann-La Roche & Co. in Grenzach, Baden. Die Darstellung des p-Sulfophenolquecksilberammoniumtartrats besteht darin, dass frisch bereitetes Parasulfophenolquecksilber in Weinsäure unter nachherigem Zusatz von Ammoniak oder in weinsaurem Ammoniak gelöst und das resultirende Doppelsalz durch Eindampfen zur Trockne gebracht wird. Das erhaltene Product hat vor den übrigen Quecksilberverbindungen die Vorzüge, dass es leicht wasserlöslich ist, grosse antiseptische Kraft ohne Giftigkeit hat, Eiweiss nicht fällt und endlich Eisen nicht angreift.

Die Prüfung des Asterols auf dessen Gehalt an Quecksilber behandelten Hoffmann-La Roche & Co. und wiesen gleichzeitig nach, dass das Präparat thatsächlich, wie von Steinmann angegeben, 15 % Quecksilberoxyd enthält. Die Arbeit erläutert auch den Werth des Asterols als Desinfectionsmittel[1]).

Phenegol. Die nitrirten Derivate der Paraphenolsulfosäure verbinden sich leicht mit Quecksilber. Derartige Verbindungen nennt man im Allgemeinen Egole und unterscheidet sie dann wieder, je nach den als Grundlage dienenden Phenolen als Phenegol, Cresegol, Thymegol. Die Egole sind stabile Verbindungen, ihre Reactionen lassen nicht auf ihre Componenten schliessen. Das Phenegol entspricht nach Gautrelet[2]) der Formel:

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}O\\NO_2\\SO_3K\end{matrix}\right. = Hg - \left.\begin{matrix}O\\NO_2\\KO_3S\end{matrix}\right\rangle H_5C_6.$$

Es ist also das Quecksilberkaliumsalz der Nitroparaphenolsulfosäure. Es bildet ein rothbraunes, in kaltem Wasser in allen Verhältnissen lösliches, geruch- und geschmackloses Pulver, das ca. 33 % Quecksilber enthält und weder ätzend noch reizend wirkt. Es coagulirt kein Eiweiss, fällt aber Toxine, wird durch organische Substanzen nicht zersetzt und rasch aus dem Körper ausgeschieden. Obwohl die bactericide Kraft des Präparates eine ziemlich bedeutende ist (es sterilisirt jede Bactereincultur in 0,4 %iger Lösung), ist seine Giftigkeit gleich Null, denn erst 2 g per Kilogramm Versuchsthier wirken toxisch. Da die Lösungen des Phenegols Metalle nicht angreifen, können sie zum

1) Pharm.-Ztg. 1899, No. 68.
2) La Presse médicale 1899, No. 34 d. Ph. Post.

Sterilisiren von Instrumenten verwendet werden. Subcutane Injectionen des Präparates wurden von Versuchsthieren anstandslos vertragen. Das Präparat wird als Antisepticum empfohlen, doch sind die antiseptischen Eigenschaften des Phenegols keineswegs ausschliesslich seinem Gehalte an Quecksilber zuzuschreiben.

Auf die schwach *saure Reaction des Resorcins* unter Anwendung von Lackmuspapier kam F. Dietze [1]) zu sprechen und empfahl auf Grund mehrfacher Untersuchungen, das Resorcin auf Abwesenheit von Säure folgendermaassen zu prüfen: Die Lösung von 1 g Resorcin in 9 cc Wasser soll nach Zusatz eines Tropfens (= 0,05 cc) $^1/_{10}$-Normalkalilauge und eines Tropfens Methylorangelösung (1 : 200) eine hellgelbe Farbe annehmen. Durch Versetzen von Resorcinlösungen verschiedener Marken mit $^1/_{10}$-Normalsäure und Rücktitriren derselben hatte Dietze den wirklichen Säuregehalt der Resorcinmuster als höchstens 0,05 cc $^1/_{10}$-Normalkalilösung entsprechend gefunden. Der verschieden angegebene Schmelzpunkt betrug für lufttrockenes, reines Handels-Resorcin selten mehr als 110° C., und nach einstündigem Verweilen im Trockenschranke bei 95 bis 100° stieg der Schmelzpunkt um nur 0,5 bis 1° an. „Schwach gefärbte“ Krystalle sollen, da eine blendend weisse und haltbare Waare jetzt geliefert wird, verpönt sein.

Die Löslichkeit des Resorcins, wie sie das D. A.-B. angiebt, entspricht nach W. Grünhut [2]) nicht den thatsächlichen Verhältnissen. Verfasser fand, dass 100 g Resorcin zur Lösung 62 g 90 %igen Weingeists von 15° bedürfen. Nach früheren Angaben von Calderon brauchen 100 Th. Resorcin 67,89 Th. Wasser von 12,5° C. bezw. 43,74 Th. von 30° C. zur Lösung. Es bestehen also keine grossen Unterschiede zwischen der Löslichkeit des Resorcins in Wasser und in Weingeist.

Darstellung von Monoacetylresorcin. D. R.-P. No. 103857 für Knoll & Co. im Ludwigshafen a. Rh. Zur Darstellung von Monoacetylresorcin behandelt man das Resorcin unter Vermeidung starker Erwärmung mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid. Das erhaltene Product besitzt vor dem Resorcin und seinen bisher bekannten Derivaten den Vorzug der sirupösen Consistenz, wodurch es ganz besonders zu dermatologischer Anwendung geeignet ist; es hat den Schmelzpunkt 283° und ist in Alkalien löslich. Durch Natronlauge wird es verseift.

Die Prüfung des Kreosotes ist nach Kebler [3]) zweckmässig noch durch Bestimmung des Siedepunktes (200—220°) und eine besondere Prüfung auf neutrale Oele zu erweitern, obgleich letztere schon durch den Siedepunkt ermittelt werden können. Die Reactionen mit Collodium, Bromwasser und Eisenchlorid verwirft Verf. als nicht genügend charakteristisch.

Darstellung von Kreosotphosphat, Phosot. Kreosotphosphat er-

1) Südd. Apoth.-Ztg. 1899, 17. 2) Pharm. Centralh. 1899, 22.
3) Amer. Journ. of Pharm. 1899, 9.



hält man, indem man einer alkalischen Lösung von Kreosot eine moleculare Menge von Phosphoroxytrichlorid zusetzt. Das abgeschiedene Oel wird mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und getrocknet. Das Verfahren kann in der Weise abgeändert werden, dass man eine äquivalente Menge metallisches Natrium zu einer Lösung von Kreosot in Toluol und dann Phosphoroxytrichlorid hinzufügt, oder man kann auch Kreosot in freiem oder alkalischem Zustande auf Phosphorpentachlorid oder wasserfreie Phosphorsäure einwirken lassen. Engl. Pat. 25945. J. Brissonet, Paris[1]).

Ueber Guajaform und Kreosoform; von Brissonet[2]). Mit dem Namen Guajaform und Kreosoform werden zwei Körper bezeichnet, welche durch Combination von Guajakol bezw. Kreosot mit Formaldehyd entstehen. Guajaform stellt ein gelbes, geschmackloses Pulver vor, welches in frisch bereitetem Zustande auch geruchlos ist, bei längerer Aufbewahrung im Exsiccator aber einen vanilleartigen Geruch annimmt. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in den Lösungen der Aetzalkalien. Einem Hunde konnten von dem Präparate 15 g gegeben werden, ohne dass irgendwelche Vergiftungserscheinungen beobachtet wurden. Seiner Zusammensetzung nach ist das Guajaform aufzufassen als ein Methylendiguajakol: $(CH_3O)(OH)C_6H_3-CH_2-C_6H_3(OH)(OCH_3)$. Es enthält 95,38 % Guajakol und findet Anwendung gegen Tuberkulose. Kreosoform ist ein grünlich-gelbes Pulver; bei längerer Berührung mit Luft nimmt es eine dunkelgelbe Farbe an. Es ist ebenso wie Guajaform geruch- und gesckmacklos, unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol. In einer Mischung aus Alkohol und Chloroform, sowie in Aetzalkalien ist es löslich, in letzteren mit rothbrauner Farbe. Es entält 96 % Kreosot. Das Kreosoform ist ebenfalls ungiftig und ist als ein sehr geeignetes Präparat zur innerlichen Anwendung von Kreosot zu bezeichnen. Es dient auch als Specificum gegen Tuberkulose und als Antisepticum für innere Organe. Die Lösung des Kreosoforms in verdünnten Alkalilösungen entwickelt nach längerem Stehen Kreosot; wahrscheinlich wird es hierbei in seine Componenten gespalten; es ist anzunehmen, dass diese Zersetzung auch im Organismus bewirkt wird. Beide Präparate lassen sich auch mit Tannin zu geschmack- und geruchlosen, nicht ätzenden Verbindungen vereinigen; die entsprechenden Körper werden als Tannoguajoform und Tannokreosoform bezeichnet. Dieselben sollen neben ihrer innerlichen Anwendung auch als Heilmittel gegen gewisse Hautkrankheiten benutzt werden.

Kreosoform. 1000 g Kreosot mischt man mit 800 g Formalin und 1500 g Salzsäure. Das Gemisch erwärmt sich von selbst und nach einiger Zeit erscheint ein grünliches Product, das, mit Wasser gewaschen und auf diese Weise gereinigt, beim Erkalten

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 258. 2) Répert de Pharm. 1899.

fest wird. Das Condensationsproduct ist in Wasser unlöslich und auch wenig löslich in anderen Lösungsmitteln; es ist ferner geruch- und geschmacklos. Das Product soll als Desinfectionsmittel Anwendung finden. — Ersetzt man das Kreosot durch Guajakol, so gelangt man zu einem gelblichen Condensationsproduct, das gleichfalls geruch- und geschmacklos ist und als Desinfectionsmittel Verwendung finden soll. Bei der Condensation von Formaldehyd mit Guajakol empfiehlt es sich, zur Einleitung der Reaction zu erwärmen. Bei Herabsetzung der angegebenen Mengen von Aldehyd und Säure erhält man nicht erstarrende Producte. Franz. Pat. 280850 nebst Zus.-Pat. J. G. Brissonet[1]), Paris.

Nitroguajacol. Durch Auflösen von Acetylguajacol in 10 Th. Eisessig und Zusatz von 2 Th. rauchender Salpetersäure entsteht nach Barbier[2]) Nitroacetylguajacol, welches durch Wasserzugabe gefällt wird und aus Wasser oder Alkohol in weissen, bei 135 bis 136° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Nitroacetylguajacol wird mit 10 Th. kalter Schwefelsäure von 66° Bé. verseift, und das Nitroguajacol mit Wasser gefällt. Es krystallisirt aus Alkohol, Aether und heissen Wasser in gelben Nadeln. Das Nitroguajacol wird durch Zinn und Salzsäure zu Amidoguajacol reducirt, und dieses durch Umkrystallisiren aus conc. Salzsäure rein erhalten. Es bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 127° C.

Mono- und Dinitroguajacol stellte H. Cousin[3]) dar und zwar auf folgende Weise: 5 g krystallisirtes Guajacol wurden in 50 cc Chloroform gelöst und nach und nach unter starkem Abkühlen ein Gemisch aus 5 cc rauchender Salpetersäure und 20 cc krystallisirter Essigsäure eingetragen. Der braunen Mischung wurden dann 200 cc Wasser zugegeben und die Chloroformschicht abgehoben. Letztere hinterlässt beim Abdampfen braune Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol bei 50° gereinigt werden können. Das so gewonnene 4,6-Dinitroguajacol bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 121—122°. Zur Darstellung des 4-Mononitroguajacols wurden 10 g Acetylguajacol in 10 cc Eisessig gelöst und nach und nach ein Gemisch aus je 10 cc rauchender Salpetersäure und Essigsäure zugegeben, wobei sich die Flüssigkeiten stark erhitzen. Nach dem Erkalten und Zusatz von Wasser bildet sich ein Niederschlag, der getrocknet und durch Krystallisation aus 90 %igem Alkohol gereinigt wurde. Das so gewonnene Mononitrat des Acetylguajacols wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst, wodurch die Zersetzung sofort vor sich ging und aus der Lösung durch Wasser eine gelbe krystallinische Masse gefällt, die getrocknet und aus 50 %igem Alkohol umkrystallisirt goldgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 104° gab. Dieses Nitroguajacol löst sich in Alkohol und Aether. In Wasser ist es unlöslich.

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 150. 2) Chem.-Ztg. 1899, 560.
3) Journ. de Pharm. et Chim. 1899, S. 276.

Neue Halogenderivate des Guajacols und Veratrols sind nach H. Cousin[1]) folgende: 1. Trichlorguajacol, $C_7H_5Cl_3O_2$, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 10 g Guajacol in 50 g Chloroform, weisse Nadeln, Schmelzp. 114—115°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei längerer Einwirkung von Chlor wird eine pastenförmige, rothe Masse erhalten, aus welcher sich einige Krystalle des Trichlorguajacols ausscheiden. Ein Tetrachlorguajacol konnte nicht gewonnen werden. 2. Trichlorveratrol, $C_7H_7Cl_3O_2$, wird durch Einwirkung von CH_3J und alkoholischer Kalilauge auf Trichlorguajakol oder auf Trichlorbrenzcatechin gewonnen; weisse, lange, prismatische Nadeln, Schmelzp. 68—69°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Benzol. 3. Dibromguajacol, $C_7H_6Br_2O_2$, wird durch Zusatz von 32 g Br (in 50 cc Chloroform gelöst) zu einer Lösung von 12,4 g Guajacol in 100 cc Chloroform dargestellt; weisse, prismatische Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, giebt bei Einwirkung von Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge ein mit dem früher beschriebenen Dibromveratol identisches Product, welchem eine der beiden Formeln $C_6H_2 . (OCH_3)^{1,2} . Br^{3,4}$ oder $C_6H_2 . (OCH_3)^{1,2} . Br^{4,5}$ zukommt. 4. Tetrabromguajacol, $C_7H_4Br_4O_2$, wird erhalten, wenn zu einer Lösung von 25 g Guajacol in 25 cc concentrirter Schwefelsäure nach 24stündigem Stehen ein Ueberschuss von Br gegeben und schliesslich die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wird; lange Prismen, Schmelzp. 160°, wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in siedendem Alkohol und Aether. 5. Tribromveratrol, $C_8H_7Br_3O_2$ wird durch Einwirkung von Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge auf Tribromguajacol dargestellt; prismatische, lange Nadeln, Schmelzp. 83—84°, löslich in Alkohol.

Guaetholum benzoïcum (Guätholbenzoat, Benzoësäureester des Brenzcatechinmonoäthyläthers) $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{OCOC_6H_5}$. Farblose Krystalle, die sich in Alkohol und Aether leicht lösen und bei 31° C. schmelzen. *Guaetholum butyricum* (Guätholbutyrat, Buttersäureester des Brenzcatechinmonoäthyläthers ($C_6H_4<^{OC_2H_5}_{OCOC_3H_7}$. Farblose Flüssigkeit, welche mit Aether und Alkohol mischbar ist und gegen 260° C. siedet. *Guaetholum phosphoricum* (Triguätholphosphat, Phosphorsäureester des Brenzcatechinmonoäthyläthers) $\left(C_6H_4<^{OC_2H_5}_{O}\right)_3PO$. Farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 131 bis 132° C. löslich in Alkohol. *Guaetholum salicylicum* (Guätholsalicylat, Salicylsäureester des Brenzcatechinmonoäthyläthers) $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{OCOC_6H_4OH}$. Farblose Krystalle, die sich in Alkohol und Aether lösen und bei 40—41° C. schmelzen. *Guaetholum valerianicum* (Guätholvalerianat, Isovaleriansäureester des Brenzcatechin-

1) Chem. Centralbl. 1899, I, 1.

monoäthyläthers) $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{OCOC_4H_9}$. Farblose Flüssigkeit, mischbar mit Alkohol, Aether, Chloroform usw., Siedepunkt gegen 262° C. Diese Ester des Guäthols sollen an Stelle des Guäthols Anwendung finden[1]).

Darstellung von p-Guajacolsulfonsäure. Krystallisirte Paraguajacolsulfonsäure wird in folgender Weise dargestellt: Man erhitzt p-Bromguajacol mit einer wässerigen Lösung eines Sulfits, bis die Reaction vollendet ist, concentrirt die Lösung zur Entfernung des resultirenden Bromidsalzes und lässt die Sulfonsäure endlich aus dieser Lösung auskrystallisiren. Amer. Pat. 62370. E. Barell, übertragen auf Hoffmann-La Roche & Co., Basel[2]).

Die Bestimmung des Thiocols in zuckerhaltigen Lösungen; von P. Schwarz[3]). Etwa 5 g der Lösung werden in einen 3/4 bis 1 Liter fassenden Kolben mit langem Halse gewogen, mit 25 cc Salpetersäure vom spec. Gew. 1,28—1,30 übergossen und nach dem Aufsetzen eines Trichters vorsichtig erwärmt. Sobald die Entwickelung brauner Dämpfe beginnt, wird die Flamme für einige Minuten entfernt. Dann wird die Flüssigkeit 1½ Stunden in gelindem Sieden erhalten. Nach dieser Zeit ist der Zucker vollständig oxydirt und die Sulfogruppe des Thiocols in Schwefelsäure übergeführt. Man spült nun den Kolbeninhalt mit etwa 150 cc Wasser in ein Becherglas und bestimmt die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum. Lässt man beim Fällen 15 Minuten gelinde sieden und 12 Stunden stehen, so sind die Ergebnisse genau. Es entsprechen 233 Gewichtstheile $BaSO_4$ 242 Gewichtstheilen wasserfreien Thiocols. Eine annähernde Bestimmung des Thiocols in mindestens 6 %igen Lösungen, z. B. Sirolin, führt man aus, indem die mit Salpetersäure wie oben zerstörte Substanz mit 150 cc Wasser ausgespült, die Flüssigkeit bis zum beginnenden Sieden erhitzt und dann mit 20 cc n/10 Baryumchloridlösung versetzt wird. Man lässt 20 Minuten kochen und 2 Stunden absetzen. Eine abfiltrirte Probe von 10 cc giebt alsdann auf Zusatz von 1 cc n/10 Baryumchlorid und nach starkem Aufkochen spätestens nach 4 Minuten noch eine deutliche, wenn auch schwache Trübung. Unter den angeführten Bedingungen entspricht dies einem Mindestgehalt von 6 % Thiocol.

Ueber das Verhalten der Eisensalze zu Pyrogallol machte A. Hirsch[4]) einige Mittheilungen, die insofern interessant sind, als Verfasser nachweisen konnte, dass die bekannte braunrothe Färbung, welche Ferrisalzlösungen mit Pyrogallol liefern (oder nach Angabe der meisten Lehrbücher liefern sollen) nicht mit allen Ferrisalzen eintritt, sondern von der Anwesenheit einer Mineralsäure abhängig ist. Ferrisalze organischer Säuren geben mit Pyrogallol nur Blaufärbung, die durch Mineralsäuren in

---

1) E. Mercks Bericht f. 1898. 2) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 427.
3) Pharm. Centralh. 1899, S. 163. 4) Pharm. Ztg. 1899; No. 24.

Rothbraun, durch sehr wenig Alkali wieder in Tiefblau übergeht. In der That lässt sich auch eine durch Eisenchlorid rothbraun gefärbte Pyrogallollösung zur Erkennung schwach alkalischer Reaction benutzen.

Darstellung von Monoacetyl-Pyrogallol (Eugallol). Das Verfahren zur Darstellung von Monoacetyl-Pyrogallol besteht darin, dass man Pyrogallol mit der molecularen Menge Essigsäureanhydrid bezw. Acetylchlorid am besten in Gegenwart eines Verdünnungsmittels behandelt und das Monoacetat durch Abdestilliren des Lösungsmittels gewinnt, oder indem man Pyrogallol mit der mehrfach molecularen Menge eines Acetylirungsmittels behandelt und aus dem erhaltenen Gemisch zunächst das gebildete Triacetat in geeigneter Weise abscheidet und das Monoacetat durch Extraction gewinnt. Das Monoacetat stellt einen durchsichtigen Syrup dar, der beim längeren Stehen oder Behandeln mit etwas Alkohol oder Wasser Krystalle abscheidet. Im Vacuum kann die Substanz unzersetzt destillirt werden und zeigt bei 90 mm Quecksilberdruck einen Siedepunkt von 220°. In Wasser, Aceton, Alkohol etc. ist sie leicht, in Ligroin, Benzol und Homologen schwer löslich. D. R. P. 104 663, Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.[1]).

Darstellung von Triacetylpyrogallol (Lenigallol). 10 kg Pyrogallol werden mit 25 kg Essigsäureanhydrid und 1 kg wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Man lässt dann auskrystallisiren, filtrirt und wäscht mit Wasser nach. Man erhält ein schneeweisses Product vom Schmelzpunkt 165°. D. R.-P. 105 240. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.[2]).

Experimentelle und klinische Untersuchungen über die reducirenden Wirkungen des Pyrogallols, Eugallols und Lenigallols; von Paul Grüneberg[3]). Versuche des Verf. ergaben: 1. Das Eugallol und Lenigallol besitzen ähnlich wie das Pyrogallol im chemischen Sinne reducirende Eigenschaften. Dieselben machen sich bei Salbenversuchen durch mehr oder weniger intensive Schwarz- oder Braunfärbung der Salbenoberfläche bemerkbar. Eine Verstärkung der erwähnten Oxydationsvorgänge findet statt, sobald die betreffenden Salben mit erkranktem Gewebe oder mit Gewebsäften in Berührung gelangen. 2. Im Vergleiche zum Eugallol besitzt das Lenigallol ein weit schwächeres Reductionsvermögen. Hochprocentuirte Lenigallolzinkpasten bleiben selbst bei längerem Stehen an der Luft unverändert. Nur bei Anwesenheit von grüner Seife machen sich Oxydationsvorgänge von geringerer Intensität bemerkbar. Indessen treten auch in mässig procentuirten Lenigallolzinkpasten bei Berührung mit krankem Gewebe etwas stärkere Oxydationsvorgänge ein, welche sich durch eine leichte Braunfärbung kenntlich machen. 3. Unter zahlreichen Bedingungen ist selbst im Vergleich zum Pyrogallol das Reductions-

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 805. 2) Chem. Ind. 1899, S. 460.
3) Derm. Zeitschrift Bd. VI, 1899.

vermögen des Eugallols bedeutend stärker: Am ausgesprochensten ist dies bei Anwesenheit von Zinc. oxydat., dann von Adeps Lanae und von Vaselin flav. americ. Aehnlich wie Zinkoxyd begünstigen auch Calcium carbonic. und Talkum die Entfaltung der reducirenden Eigenschaften des Eugallols wie des Pyrogallols, doch in beträchtlich geringerem Maasse wie Zinkoxyd. Noch schwächer ist der anregende Einfluss, welchen Traubenzucker auf das Reductionsvermögen des Eugallols und Pyrogallols auszuüben im Stande ist. 4. Weit geringer sind die Bedingungen, unter denen das Reductionsvermögen des Eugallols schwächer ist, wie das des Pyrogallols: Es ist dies in Vaselin bei Gegenwart von Calc. carbonic. der Fall. Auch in Unguent. diachyl. Hebrae sind die Oxydationsvorgänge bedeutend energischer bei Pyrogallol- wie bei Eugallol-Anwesenheit. 5. Eine bedeutende Beschleunigung sowie eine Steigerung ihrer Intensität erfahren die Oxydationsvorgänge in pyrogallol- wie eugallolhaltigen Zinkpasten, Adeps Lanae- und Vaselinsalben durch einen mässigen Zusatz von Salzsäure und von grüner Seife, in geringerem Maasse auch von Essigsäure. Hinsichtlich der Stärke der in Rede stehenden Wirkung stehen Salzsäure und grüne Seife etwa auf einer Stufe; nur in Zinkpaste überwiegt der steigende Einfluss der Salzsäure. Das Plus an reducirender Kraft, welche die pyrogallolhaltigen Salben durch Zusatz einer der drei genannten Substanzen erhalten, ist beträchtlich grösser wie das der eugallolhaltigen. 6. Eine bedeutende Abschwächung erleidet das Reductionsvermögen des Pyrogallols wie Eugallols besonders in Zinkpaste durch Zusatz von Salicylsäure. Die Verminderung des Oxydationsprocesses macht sich jedoch in eugallolhaltiger Zinkpaste in weit geringerem Umfange bemerkbar wie in pyrogallolhaltiger. Auch durch Zusatz von Schwefel wird die Bethätigung von reducirenden Eigenschaften des Pyrogallols wie des Eugallols beeinträchtigt.

Die Wismuthoxyjodidverbindung des Oxypyrogallols, welche als Antisepticum Anwendung finden soll, wird wie das Wismuthoxyjodidpyrogallat [1]) dargestellt unter Ersatz des dort angegebenen Pyrogallols durch Oxypyrogallol. Letzteres erhält man durch Einwirkung atmosphärischer Luft und Ammoniakdampf auf Pyrogallol. Die Wismuthoxyjodidverbindung des Oxypyrogallols ist ein braunes, licht- und luftbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver. Es hat vor dem Wismuthoxyjodidpyrogallat den Vorzug der Ungiftigkeit, da sein Ausgangsmaterial, das Oxypyrogallol, ein braunschwarzes, in Wasser leicht lösliches, in Aether unlösliches Pulver, die entgiftete Pyrogallussäure darstellt. D. R.-P. 100419, Hoffmann-La Roche & Cie., Grenzach [2]).

Filicinsäure. Wie R. Böhm mittheilte [3]) erhielt er durch Einwirkung von Zinkstaub und Natronlauge auf Filixsäure ausser flüchtigen Fettsäuren und vier homologen Phloroglucinen einen als

1) dies. Ber. 1897, 448. 2) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 9.
3) dies. Ber. 1898, 465.

Filicinsäure bezeichneten Körper. Böhm[1]) hat denselben jetzt näher untersucht. Die Filicinsäure $C_8H_{10}O_3$ krystallisirt in farblosen Würfeln oder Oktaëdern und schmilzt bei 212—215°, löst sich leicht in Sodalösung unter Entwickelung von CO_2, reagirt auf Lackmus stark sauer, enthält aber dennoch kein Carboxyl. Verf. konnte krystallisirbare Salze nicht erhalten; die Acidimetrie gab unbrauchbare Resultate und auch bei hoher Temperatur liess sich aus Filicinsäure CO_2 nicht abspalten. Dagegen wird sie durch Phosphorpentachlorid schon in der Kälte zum grossen Theile in alkaliunlösliches, gegen Wasser auch in der Wärme beständiges Dichlorid $C_8H_8Cl_2O$ übergeführt. Bei der Oxydation der Filicinsäure mit Kaliumpermanganat erhält man neben kleinen Mengen von Kohlendioxyd, Isobuttersäure und Essigsäure als Hauptproduct Dimethylmalonsäure. Durch Kochen der Filicinsäure mit Essigsäureanhydrid gelangte man zu Diacetylfilicinsäure $C_8H_8(O.CO CH_3)_2O$. Diese und verschiedene andere Befunde ergeben, dass zwei Sauerstoffatome der Filicinsäure Hydroxylen angehören; das dritte muss alsdann als Carbonyl vorhanden sein. Die Filicinsäure reagirt sehr lebhaft mit Brom und bildet je nach den Versuchsbedingungen Di-, Tri- oder Tetrabromfilicinsäure. Erstere $C_8H_8 Br_2O_3$ krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen farblosen Prismen, die bei 147—148° schmelzen. Die Tribromfilicinsäure $C_8H_7Br_3O_3$ bildet grosse, glänzende, rhombische Tafeln, die bei 132° schmelzen Die Tetrabromfilicinsäure $C_8H_6Br_4O_3$ erhält man am besten, indem man die Eisessiglösung der Dibromfilicinsäure mit überschüssigem Brom versetzt; sie krystallisirt in grossen, glänzenden Prismen mit sechseckigen Tafeln vom Schmp. 139°.

Cedron. $C_{16}H_{18}O_6$, entsteht, wenn man eine wässerige oder alkoholische Trimethylphloroglucinlösung mit einem Ueberschusse von Eisenchlorid versetzt. Das sich ausscheidende weisse Condensationsproduct krystallisirt gut und schmilzt bei 305° C.; es enthält drei Hydroxylgruppen, dementsprechend ist das Kaliumsalz nach der Formel: $C_{16}H_{15}K_3O_6$ zusammengesetzt. Nach J. Cecelsky[2]) wird das Cedron durch Jodwasserstoffsäure theilweise zu einer Substanz reducirt, welche angenehm nach Cedernholz riecht.

Synthese des Asarons. Asaron, in der Wurzel von Asarum europaeum enthalten, leitet sich von dem Trimethyläther des Oxyhydrochinons ab, indem in diesem ein Kernwasserstoffatom durch den Propenylrest ersetzt ist. Es gelang nun L. Gattermann und F. Eggers[3]) in glatter Reaction aus Oxyhydrochinontrimethyläther und Blausäure einen Aldehyd zu erhalten, welcher sich mit dem Asarylaldehyd als gleichartig erwies, womit auch die Gewinnung des Asarons selbst keine grossen Schwierigkeiten mehr bot. Führt man unter Anwendung von Propionsäure mit dem Aldehyd die Perkin'sche Zimmtsäuresynthese aus, so erhält

1) Lieb. Annal. Chem. 1899, 307, 249. 2) Pharm. Post 1899, 518.
3) Ber. d. D. Chem. Ges. 1899, 289.

man neben geringen Mengen der primär entstehenden Zimmtsäure, direct durch Abspaltung von Kohlensäure einen indifferenten Körper, welcher alle Eigenschaften des Asarons zeigt. Eine Mischung von 10 g Benzol, 5 g Oxyhydrochinontrimethyläther und 6 cc Blausäure wird vorsichtig unter Eiskühlung mit 5 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und durch das Reactionsgemisch, welches am Rückflusskühler auf 40 bis 50° C. erwärmt wird, vier Stunden lang ein mässiger Strom von trockener gasförmiger Salzsäure geleitet. Das dickflüssig gewordene Reactionsproduct wird alsdann vorsichtig mit Eiswasser versetzt, und durch Einleiten von Wasserdampf das Benzol übergetrieben. Der nichtflüchtige Rückstand wird in heissem Wasser gelöst und mit Thierkohle gekocht, worauf sich nach dem Filtriren der Asarylaldehyd ($C_{10}H_{12}O_4$) beim Erkalten reichlich in langen seidenglänzenden Nadeln ausscheidet. Der so erhaltene Aldehyd schmilzt wie der durch Oxydation des Asarons gewonnene Asarylaldehyd bei 114° und liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine Trimethoxybenzoësäure, welche wie die ebenfalls aus dem natürlichen Asaron durch Oxydation erhaltene Asaronsäure bei 144° schmilzt. Zur näheren Charakterisirung stellten die Verff. das Azin des Asarylaldehydes ($C_{20}H_{24}N_2O_6$) dar, welches aus Nitrobenzol umkrystallisirt in derben gelben bei 263° schmelzenden Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer erhalten wird. Zur Synthese des Asarons wird eine Mischung von 2 g Asarylaldehyd, 3 g Propionsäureanhydrid und 1 g Natriumpropionat in einem Bombenrohr 7 Stunden lang auf 150° erhitzt. Abgespaltene Kohlensäure bewirkt starken Druck in der Bombe. Der Bombeninhalt wurde mit Wasser aufgenommen und mit Wasserdampf destillirt, wobei das Asaron überdestillirt. Das alkalisch gemachte Destillat wurde mit Aether aufgenommen. Nach Verdampfen des letzteren bleibt das Asaron in Form eines beim Abkühlen sehr leicht erstarrenden Oeles zurück. Nachdem es durch Abpressen auf einem Thonteller von geringen Mengen eines sehr intensiv riechenden Oeles befreit war, wurde es umkrystallisirt, indem man es in der Kälte in 50 %igem Alkohol löste und die Lösung längere Zeit im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure stehen liess. Hierbei scheidet sich das Asaron ($C_{12}H_{16}O_3$) in derben, farblosen Krystallen ab, welche wie das natürliche Product scharf bei 61° schmelzen. Eine Mischung beider Körper zeigte ebenfalls den gleichen Schmelzpunkt. Die Asaronausbeute beträgt 60 % der Theorie. Das primäre Reactionsproduct der Synthese, die Trimethoxymethylzimmtsäure, kann aus dem nichtflüchtigen Rückstand der Wasserdampfdestillation durch Ausäthern gewonnen werden und krystallisirt aus Alkohol in derben, farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 157°. Nach den Verfassern kommt dem Asarylaldehyd die Constitutionsformel I und dem Asaron die Formel II zu:

I $HOC \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$ II $CH_3.CH:CH \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$

d. Alkohole, Aldehyde, Säuren und zugehörige Verbindungen.

J. Seidel[1]) berichtete über *Jodsubstitutionsproducte einiger aromatischen Alkohole und Aldehyde.* Saligenin lieferte bei der Jodirung das Mono- und das Diderivat. Monojodsaligenin $C_6H_3J\langle{}^{CH_2\,OH}_{OH}$ bildet prachtvolle, glänzende, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 138°. — Das Dijodsaligenin $C_6H_2J_2\langle{}^{CH_2\,.\,OH}_{OH}$ bildet kleine platte Nädelchen vom Schmelzpunkt 106°. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich, weniger in Aether. — Salicylaldehyd liefert bei dem Jodirungsprocess gleichfalls das Mono- und das Diderivat, die nicht völlig rein von einander getrennt werden konnten. Sie haben die Zusammensetzung $C_6H_3J\langle{}^{CHO}_{OH}$ bezw. $C_6H_2J_2\langle{}^{CHO}_{OH}$. Die Jodsubstitutsproducte des p-Oxybenzaldehyd sind schon von anderer Seite dargestellt worden. Anisaldehyd $C_6H_4\langle{}^{OCH_3}_{CHO}$ erwies sich der Jodirung wenig zugänglich. Erst unter Druck mit Jodsäure bei 100° wurde Monojodanisaldehyd erhalten, während gleichzeitig durch die oxydirende Wirkung der Jodsäure Monojodanissäure gebildet worden war. — Bei Druck unter höherer Temperatur war ein Dijodanisol $C_6H_3J_2 . OCH_3$ entstanden, jedenfalls in der Weise, dass in die zuerst entstandene Monojodanissäure ein zweites Atom Jod eingetreten war und zwar an die Stelle der COOH-Gruppe, die unter CO_2-Abspaltung eliminirt wurde.

Gattermann und Köbner[2]) berichtete über die *Synthese von Oxyaldehyden der Benzolreihe*, welche auf der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid — in einigen Fällen von Chlorzink — beruht. Beim Resorcin, Orcin und Phloroglucin verläuft die Reaction so leicht, dass es überhaupt keines Condensationsmittels bedarf. Es entstehen bezw. Resorcylaldehyd, Orcylaldehyd und der Aldehyd aus Phloroglucin. Letzterer krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in farblosen Nadeln der Formel $C_6H_2<{}^{(OH)_3}_{CHO} + 2\,H_2O$. Der Aldehyd aus Py-

1) Journ. pract. Chem. 1899, 59, 105.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, 32, 278.

rogallol wurde schon dargestellt unter Anwendung von Aluminiumchlorid, entsteht jedoch auch sehr leicht bei Gegenwart von Chlorzink. Ebenso der Aldehyd $C_7H_6O_4$ aus Oxyhydrochinon.

Zur Kenntniss des Amarins. Dem Amarin (Condensationsproduct von Benzaldehyd und Ammoniak) sind drei verschiedene Constitutionsformeln beigelegt worden und zur Aufklärung behandelte Scarlata[1]) dasselbe mit Bromwasser, wodurch er eine farblose Lösung erhielt, welche charakteristisch nach bitteren Mandeln roch. Durch Filtration wurde eine gelbe Masse abgeschieden. Aus den Mutterlaugen konnte Verf. mit Aether Benzaldehyd isoliren. Die auf dem Wasserbade concentrirte wässerige Mutterlauge hinterliess ein krystallinisches Product, welches nach mehreren Krystallisationen aus kochendem Wasser sich in weissen, glänzenden, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 260° ausschied und bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2HBr$, bromwasserstoffsaures Amarin, zeigte. Aus dem gelben Product entstanden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol kleine gelbe, bei 92° schmelzende Nadeln, welche sich als das Benzil $C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5$ darstellten. Demnach lässt sich die Zersetzung des Amarins durch Bromwasser durch folgende Gleichung ausdrücken: $C_{21}H_{18}N_2 + 2\,Br + 3\,H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + C_7H_6O + 2\,NH_4Br$.

Hydrocinnamoïn. Durch Reduction von Zimmtaldehyd mittelst Zinkstaub unter Zusatz von Kupfersulfat gelangte J. Thiele[2]) zum Hydrocinnamoïn $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH)\,CH : CH \,.\, C_6H_5$. Man zieht das Reactionsproduct mit kochendem Alkohol aus, welcher ein dickes, gelbliches Oel hinterlässt, aus dem sich bald Hydrocinnamoïn in weissen Blättchen abscheidet, die bei 153—154° schmelzen. Diacetat: Durch Behandlung des Hydrocinnamoïns, in Pyridin gelöst, mit Acetylchlorid wird es quantitativ in das Diacetat übergeführt. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen, bei 118—119° schmelzenden Prismen. Dibenzoat wird analog mit Benzoylchlorid dargestellt. Es krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 169—170° schmelzen. Durch Verseifung wird Hydrocinnamoïn zurückgebildet.

Zur Trennung, Bestimmung und Identificirung von Cumarin und Vanillin in Parfums geben William H. Hess und Albert B. Prescott[3]) ein Verfahren an, welches sich darauf gründet, dass Vanillin als Aldehyd beim Behandeln mit Ammoniak eine in Aether unlösliche Verbindung eingeht, während Cumarin im Aether gelöst bleibt. Zur Trennung beider Körper verdampft man aus 25—100 g des betreffenden Parfums bei einer Temperatur von ungefähr 80° C. den Alkohol unter Ergänzung des Volumens durch Wasser. Nach Entfernung des Alkohols fügt man tropfenweise soviel Bleiacetatlösung hinzu, als dadurch ein Niederschlag

1) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 271.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899, 32, 1296.
3) Pharm. Review. 1899, S. 7.

hervorgerufen wird. Man lässt dann absetzen und filtrirt. Das Filtrat schüttelt man in einem Scheidetrichter wiederholt mit je 15—20 cc Aether (oder Chloroform) aus, bis eine Probe des Aethers beim Verdampfen auf einem Uhrglase keinen Rückstand mehr hinterlässt. Die vereinigten ätherischen Lösungen bringt man dann in einen zweiten Scheidetrichter und schüttelt mit verdünntem Ammoniak aus, bis letzteres nicht mehr gelb gefärbt wird. Die ätherische Flüssigkeit wäscht man noch mit 2 cc Wasser nach und fügt den wässerigen Theil der ammoniakalischen Lösung hinzu. Zum Nachweis des Cumarins dient die ätherische Lösung. Man lässt den Aether verdunsten, zieht den Rückstand wiederholt mit Ligroïn aus, verdampft letzteres und bringt die verbleibenden Krystalle nach dem Trocknen (bei einer 45° C. nicht übersteigenden Temperatur) zur Wägung. Durch Bestimmung des Schmelzpunktes (67° C.), sowie durch den charakteristischen Geruch des Cumarins lässt sich die Identität der Krystalle mit letzterem leicht nachweisen. Zur Bestimmung des Vanillins wird die ammoniakalische Lösung mit 10%iger Salzsäure schwach angesäuert; man schüttelt dann mit Aether aus und verfährt weiter wie oben angegeben. Beim Trocknen des aus Ligroïn verbleibenden Rückstandes darf die Temperatur 55° C. nicht übersteigen. Der Schmelzpunkt des Vanillins liegt bei 80—81° C.

Darstellung von β-Oxycumarinen. D. R.-P. No. 102097 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Die β-Oxycumarincarbonsäureester liefern bei der Verseifung durch alkoholische Kalilauge direct β-Oxycumarine, indem sich gleichzeitig Kohlensäure abspaltet. Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}(1)\ CO - CH.CO_2R\\ \qquad\qquad\quad |\\ (2)\ \ O\ - CO\end{array}\right. + 3\ KOH$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}(1)\ CO - CHK\\ \qquad\qquad\ |\\ (2)\ \ O\ - CO\end{array}\right. + K_2CO_3 + R.OH + H_2O.$$

Die neuen Substanzen sollen zu pharmaceutischen Zwecken sowie als Ausgangsmaterial zur Darstellung neuer Derivate, wozu sie vermöge ihrer Reactionsfähigkeit hervorragend geeignet sind, Verwendung finden.

Darstellung von β-Oxycumarincarbonsäureestern. D. R.-P. No. 102096 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Das Verfahren betrifft die Darstellung von β-Oxycumarincarbonsäureestern durch Wechselwirkung von Natriummalonsäureestern und Salicylsäurechloriden bezw. deren Acidylderivaten. Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichungen:

$$\begin{array}{l}R\ (3)\\ R_1(5)\end{array}\!\!>C_6H_2\!\left\langle\begin{array}{l}(1)\ COCl\\ (2)\ OH\end{array}\right. + NaCH(CO_2C_2H_5)_2$$

$$= NaCl + \begin{array}{l}R\ (3)\\ R_1(5)\end{array}\!\!>C_6H_2\!\left\langle\begin{array}{l}(1)\ COCH.(CO_2C_2H_5)_2;\\ (2)\ OH\end{array}\right.$$

$$\begin{array}{l} \begin{matrix} R\ (3) \\ R_1\ (5) \end{matrix} > C_6H_2 < \begin{matrix} (1)\ CO\ .\ CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ (2)\ OH \end{matrix} \\ = \begin{matrix} R\ (3) \\ R_1(5) \end{matrix} > C_6H_2 < \begin{matrix} (1)\ CO-CH\ .\ CO_2C_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ (2)\ O-CO \end{matrix} \\ \qquad + C_2H_5OH. \end{array}$$

Die neuen Substanzen sollen zu pharmaceutischen Zwecken sowie als Ausgangsmaterial zur Darstellung neuer Derivate, wozu sie vermöge ihrer Reactionsfähigkeit hervorragend geeignet sind, Verwendung finden.

Darstellung von Benzoësäure durch Hydrolyse. Die bekannten Methoden zur Darstellung von Benzoësäure aus natürlichen oder aus auf synthetischem Wege gewonnenen Producten leiden alle an dem grossen Nachtheil, dass die Reindarstellung der Benzoësäure wegen der vielen Nebenproducte, die dabei entstehen, grosse Schwierigkeiten bereitet. Es wurde nun gefunden, dass die Sulfoderivate der Benzoësäure — und zwar gilt dies als Regel — durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf in Gegenwart eines Ueberschusses von concentrirter Schwefelsäure sich glatt in Benzoësäure überführen lassen und diese sehr leicht in reinem Zustande erhalten werden kann. Das Verfahren ist technisch besonders dadurch werthvoll, weil es ermöglicht, die bei der Fabrikation von Saccharin in nicht unbeträchtlichen Mengen auftretenden Sulfoderivate der Benzoësäure in wirthschaftlich vortheilhafter Weise auszunutzen. D. R.-P. 101682. C. Fahlberg[1]).

Zur Prüfung der medicinischen Benzoësäure auf Verfälschung mit technischer Benzoësäure; von P. N. Raikow[2]). Zum Nachweis minimalster Chlormengen hat Verf. vor einiger Zeit eine Methode angegeben, die darin besteht, dass man eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz in der Oese eines Platindrahtes anzündet und die Verbrennungsproducte direct auf ein Gemisch von Phloroglucin-Vanillin einwirken lässt. Das in der Verbindung event. enthaltene Chlor entweicht als Chlorwasserstoff, welcher mit dem genannten Gemisch intensiv rothe Verbindungen eingeht. Verf benutzte vor kurzem diese Reaction auch zur Prüfung von Benzoësäure, welche den Anforderungen des Arzneibuches vollständig entsprach und konnte in derselben Chlor nachweisen, was ihm auch bei Untersuchung verschiedener anderer Benzoësäuren, die angeblich aus Benzoëharz dargestellt waren, gelang. Er stellte sich nun selbst Benzoësäuren aus verschiedenen Harzsorten dar, die alle chlorfrei waren. Weitere Versuche ergaben, dass jede aus Toluol bereitete Benzoësäure chlorhaltig ist, und dass es nicht gelingt, durch fractionirte Sublimation oder Krystallisation die chlorhaltigen Beimischungen der technischen Benzoësäure zu entfernen.

Ueber Lithium benzoïcum und Lithium salicylicum hat L. F.

---

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 274. 2) Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, S. 121.

Kebler[1]) seine Untersuchungen amerikanischer Handelsproducte fortgesetzt, wobei er im Wesentlichen zu folgenden Ergebnissen gelangte. Lithium benzoïc. zeigte sich theils als amorphes, theils als krystallinisches Pulver und enthielt mindestens 99 % (gravimetrisch ermitteltes) Lithiumbenzoat. Der Feuchtigkeitsgehalt schwankte zwischen 0,6 und 8,5 %. Mit Lackmus reagirten alle Proben alkalisch. In Wasser löste sich das Benzoat bei 15° 1:2,4 bis 1:2,56, in Alkohol (95 %) 1:18,9 bis 1:19,3. Die Muster von Lithiumsalicylat reagirten alle sauer, enthielten 3,96 bis 4,50 % Feuchtigkeit (bei 110° C.) und 98,6 und mehr % reines Salicylat. Die Wasserlöslichkeit schwankte bei 15° C. zwischen 1:072 und 1:084, diejenigen in Alkohol (95 %) zwischen 1:1,63 und 1:1,81.

Benzoësaures Quecksilber zu hypodermatischen Injectionen; von Bretonneau und Desesquelle[2]). Verf. stellten eingehende experimentelle Untersuchungen mit benzoësaurem Quecksilber an und fanden dasselbe, entgegen der herrschenden Ansicht, nicht löslich in wässerigen Chlor- und Jodalkalien, jedoch leicht löslich in einer wässerigen Lösung von neutralem benzoësaurem Ammonium. Diese Lösung bietet selbst nach Zusatz von Chlornatrium vor der Sublimatlösung den doppelten Vortheil, weniger toxisch zu sein als dieses und bei Berührung mit menschlichem Blutserum dessen Eiweissstoffe nicht zu fällen. Für hypodermatische Injectionen empfehlen sie: Hydrargyr. benzoïc. 0,6, Ammon. benzoïc. 3,0, Aqu. dest. ad 60,0 cc. Diese Lösung ist nicht oder nur wenig schmerzhaft. Bei event. Zusatz von Cocaïn ist zu verordnen: Hydrarg. benzoïc. 0,6, Ammon. benzoïc. 3,0, Cocaïn hydrochl. 0,12, Acid. benzoïc. 0,6, Aqu. dest. ad 60,0 cc. Das Hydrargyrum benzoïcum wird dargestellt, indem man eine alkoholische Lösung von Benzoësäure im Ueberschuss bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade auf frisch gefälltes Quecksilberoxyd einwirken lässt, bis letzteres vollständig verschwunden ist. Beim Erkalten scheiden sich farblose Krystalle in Form von prismatischen Nadeln ab, deren Zusammensetzung der Formel $\begin{matrix} C_6H_5COO \\ C_6H_5COO \end{matrix}{>}Hg$ entspricht, sie enthalten 45,22 % Hg. Das Hydr. benzoïc. ist wenig löslich in Alkohol, löslicher in einer alkoholischen Lösung von Benzoësäure, wenig löslich in Aether. Beim Kochen der alkoholischen Lösung zersetzt sich das Salz. In der Wärme ist es in einer Lösung von Natrium benzoïcum löslich, beim Erkalten scheidet sich jedoch der grössere Theil des Merkuribenzoats in Krystallen aus.

Natrium sulfuroso-benzoïcum. Weisses in Wasser lösliches Pulver. Das Natriumsulfitbenzoat ist neuerdings durch F. Heckel jun.[3]) eingehend untersucht worden, welcher fand, dass demselben eine bedeutende antiseptische Kraft gegenüber den Mikroben des

1) Amer. Journ. of Pharm. 1899, 1.
2) Durch L'Union pharm. 1899, S. 116.
3) E. Merck, Bericht für 1898.

Milzbrandes, der Diphtherie, des Typhus und gewissen Eitererregern, wie dem Staphylococcus pyogenes aureus, innewohnt. Je nach den Dosen wird die Entwickelung dieser pathogenen Mikroben entweder verzögert oder direct gehemmt. Selbst grosse Gaben des Präparates führen keine Intoxicationserscheinungen herbei. Für die ärztliche Praxis ist das Mittel ein handliches Antisepticum, das an Wirksamkeit allerdings den Quecksilbersalzen nachsteht, diese jedoch in Folge seiner Ungiftigkeit und Reizlosigkeit weit übertrifft.

Farbenreaction auf Benzoylverbindungen. Im vorigen Jahre hatte Denigès zur Unterscheidung der Polyphenole eine Reaction angegeben, welche darauf beruht, dass dieselben eine Mischung von 50 cc concentrirter Schwefelsäure und 1 cc Formaldehydlösung verschiedenartig färben. Verf. empfiehlt dieselbe Reaction auch zur Charakterisirung von Verbindungen, welche das Radical Benzoyl (C_6H_5CO) enthalten[1]). Man fügt zu 2—3 cc der Formaldehydschwefelsäure eine Spur des zu prüfenden Körpers und erhitzt langsam und vorsichtig. Enthält die Substanz Benzoyl, so beobachtet man bei etwa 120° eine braunrothe Färbung, die einen breiten, wenn auch etwas verwischten Absorptionsstreifen im Grün des Spectrums bildet. Diese Färbung geben z. B. Benzoylchlorür, Benzoësäure, Benzoylessigsäure ($C_6H_5COC_2H_3O_2$), Benzoylmilchsäure, Benzamid, Hippursäure und Cocaïn. Bei Anstellung des Versuches ist auf die Temperatur zu achten, denn es geben auch andere Körper die Farbenreaction, jedoch bei verschiedener Temperatur, Salicylsäurepräparate z. B. unter 100° und Phenole, Polyphenole, Opiumalkaloïde u. s. w. schon in der Kälte. Andererseits kann auch bei Gegenwart von Benzoylverbindungen die Reaction ausbleiben, wenn der Kern oder die Gruppe, an die das Benzoyl gebunden ist, bereits unter 120° auf Formaldehydschwefelsäure reagiren, wie dies z. B. bei Benzaldehyd und Orthoform der Fall ist.

Ueber Benzoylperoxyd; von C. Frey und L. Vanino[2]). Das Benzoylperoxyd, ursprünglich von Brodin, in neuerer Zeit von Pechmann und Vanino aus Benzoylchlorid, Wasserstoffperoxyd und Natronlauge dargestellt, ist ein weisses, in Alkohol, Glycerin und fetten Oelen leicht, in Wasser schwer lösliches Pulver, das bei 103,5° schmilzt und nicht unangenehm riecht (nach Chlorkalk). Wässerige Lösungen bezw. Aufschwemmungen wirken stärker desinficirend als Benzoësäure. Wie Wasserstoffperoxyd so besitzt auch Benzoylperoxyd die Eigenschaft, der Haut eine angenehme Geschmeidigkeit und Glätte zu geben und Stoff zu bleichen. Als Bleichmittel wirkt es am besten bei Wasserbadtemperatur oder unter Einwirkung der Sonne, allerdings nicht so stark, wie Wasserstoffperoxyd.

Darstellung des Methyläthers der Anthranilsäure. Man löst 1 kg Anthranilsäure in 5 kg Methylalkohol, sättigt diese Lösung

1) Rép. de Pharm. 1899, Nr. 5. 2) Pharm. Centralh. 1899, S. 209.

mit gasförmiger Salzsäure und erhitzt nach Aufhören der Selbsterhitzung längere Zeit am Rückflusskühler zum Sieden. Dann wird der überschüssige Methylalkohol abdestillirt, der Rückstand mit Sodalösung neutralisirt und der sich als Oel abscheidende Methyläther mit Wasser gewaschen und im Vacuum destillirt. Statt der Salzsäure können auch Schwefelsäure, Phosphorsäure oder starke organische Säuren angewendet werden. Der so gewonnene Aether stellt weisse, blau fluorescirende Krystalle dar, die bei 23,5° C. schmelzen. Er ist mit Wasserdampf flüchtig und geht bei einem Drucke von 11 mm bei 127° über. Er ist leicht löslich in Säuren, Aether, Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; die ätherische Lösung fluorescirt prachtvoll blau. Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung wird das salzsaure Salz in weissen Nädelchen abgeschieden, das bei 178° schmilzt. Der Aether hat charakteristischen Orangeblüthengeruch und soll in der Parfümerie Verwendung finden.

Darstellung von o-Sulfaminbenzoësäureestern. D. R. P. No. 101483 von Chemische Fabrik von Heyden in Radebeul bei Dresden. Der billigste Weg der Esterification von Säuren, nämlich Erhitzen einer alkoholischen Lösung der betreffenden Säure mit Mineralsäuren und darauf folgendes Abdestilliren des überschüssigen Alkohols, schien für die Herstellung der o-Sulfaminbenzoësäureester a priori ausgeschlossen wegen der Gefahr der Abspaltung der Amidogruppe durch die Einwirkung der Säure, welche ja während des Abdestillirens des Alkohols concentrirt wird. Trotzdem haben die Untersuchungen der Erfinderin zu dem Resultat geführt, dass sich die o-Sulfaminbenzoësäure auf diesem Wege unter gewissen Vorsichsmaassregeln in technisch ausführbarer Weise esterificiren lässt. Die wesentlichste dieser Vorsichtsmaassregeln ist die Anwendung einer nicht zu grossen Menge Mineralsäure. Ferner ist es wesentlich, möglichst wasserfreien Alkohol zu benutzen. Nach dieser Methode werden dargestellt der o-Sulfaminbenzoësäuremethyl- und Aethylester vom Schmelzpunkt 118—120°, bezw. 83—84°.

Zur Werthbestimmung des Saccharins benutzt E. Reid[1]) die Eigenschaft, dass Benzoësäuresulfinid beim Kochen mit verdünnten Säuren durch o-Sulfamidobenzoësäure in das saure Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoësäure übergeht, während p-Sulfamidobenzoësäure nicht angegriffen wird. Bei den ersten Versuchen wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht, jedoch ohne befriedigende Resultate; ebenso ergab die von Hefelmann empfohlene 71%ige Schwefelsäure nicht völlig übereinstimmende Resultate. Infolgedessen wurde schliesslich doch Salzsäure in folgender Ausführungsform verwendet. 0,650 g Saccharin werden in einem 100 cc-Kolben eingewogen und mit 50 cc verdünnter Salzsäure (120 cc reine conc. Salzsäure auf 1 l) 2 Stunden am Rückflusskühler ge-

1) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 189.

kocht und dann auf 10 cc eingedampft. Der Kolbeninhalt wird nach der Verdünnung mit Wasser in einen Destillirkolben übergeführt, 20 cc Aetznatronlösung (50%ig) zugegeben und mit Wasserdampf destillirt; das entweichende Ammoniak wird in $^1/_{10}$-Normalsäure aufgefangen. Gegenwart von Ammoniumsalzen oder anderen flüchtigen Basen oder von Benzamid ist unschädlich. Zur vollständigen Hydrolyse von p-Sulfamidobenzoësäure ist mehrstündiges Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 230—260° C. erforderlich.

Zum *Nachweis von Salicylsäure* in nicht zu verdünnten Lösungen eignet sich nach L. v. Itallie[1]) das Verhalten derselben zu salpetriger Säure. Fügt man der Lösung eines salicylsauren Salzes (etwa halbprocentig) einige Tropfen Kaliumnitritlösung zu, die vorher mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt wurden, so färbt sich die Mischung beim Erwärmen nacheinander gelb, braun bis rothbraun. Uebersättigt man dann mit Alkalihydrat, so geht die Färbung in Granatroth über. Nach Zufügen von Zinkstaub und Erwärmen entfärbt sich die Lösung wieder (nur sehr concentrirte Lösungen bleiben scharlachroth) und nimmt auf Zusatz einiger Tropfen Natriumhypochlorit eine schön grüne Färbung an.

Als Reagens auf Salicylsäure ist nach Ridenou[2]) Wasserstoffperoxyd zu verwenden, da bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat auf Zusatz einer ca. 2,3%igen Lösung von Wasserstoffperoxyd eine kirschrothe Farbe auftritt. Andere vom Verf. geprüfte Substanzen geben die Reaction nicht, so dass sie für Salicylsäure charakteristisch zu sein scheint.

Kritische Untersuchungen über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure. W. Fresenius und L. Grünhut[3]). Verff. unterwarfen auf Veranlassung einiger Untersuchungen von Medicamenten auf Salicylsäuregehalt die bisher bekannten Methoden der Salicylsäurebestimmung einer kritischen Nachprüfung. Verwendet wurde zu diesem Zwecke ein Natriumsalicylat, dessen Reinheit qualitativ und durch eine Natronbestimmung quantitativ festgestellt wurde. Folgende drei Verfahren wurden genau geprüft: I. Die Ausschüttlungsmethode. Das Natriumsalicylat wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und die Lösung mehrere Male mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge alsdann, nachdem sie mit Wasser gewaschen waren, in einem Wägeglas eingedunstet. Beim nachher folgenden Trocknen des Rückstandes zeigte es sich, dass es nicht möglich ist, hierbei zu einem constanten Gewichte zu gelangen, da einerseits die Salicylsäure schon bei einer Temperatur von 80—85° sublimirt und andererseits das Chloroform bei niedrigerer Temperatur im Trockenschranke hartnäckig dem Rückstande anhaftet. II. Jodometrische Methode von Messinger und Vortmann. Dieselbe gründet

1) Pharm. Weekbl. v. Nederl. 36, No. 8.
2) Chem. Centralbl. 1899, 848.
3) Zeitschr. f. anal. Chem. 38, 292.

sich auf die Thatsache, dass Phenole in alkalischer Lösung mit Jod Producte liefern, wobei das Jod sowohl in den Benzolkern als auch in die Hydroxylgruppe substituirend eintritt. Die Reactionsgleichung, in diesem Falle für Salicylsäure, giebt Vortmann folgendermaassen an:

$$C_6H_4<^{OH}_{COONa} + 3NaOH + 6J = C_6H_2J_2<^{OJ}_{COONa} + 3NaJ + 3H_2O.$$

Die alkalische Lösung der Salicylsäure wird hierbei auf 60° erwärmt und mit titrirter Jodlösung im Ueberschuss versetzt. Nach einiger Zeit entsteht ein rother Niederschlag, der nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure noch zunimmt. Die ganze Mischung auf ein bestimmtes Volumen gebracht, wird filtrirt und in einem aliquoten Theil das überschüssige Jod mit Thiosulfatlösung zurücktitrirt. Aus den Versuchen der Verff. geht nun hervor, dass diese Methode durchaus ungenügende Resultate liefert, was Referent bei ihrer Anwendung auf Phenol auf Grund eigener Beobachtungen früher auch festzustellen in der Lage war. III. Titration mit Bromlösung nach Freyer. Dieselbe ist analog dem Verfahren der Phenolbestimmung. Die Umsetzung vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4<^{OH}_{COOH} + 8Br = C_6H_2Br_3 . OBr + 4HBr + CO_2;$$

setzt man nun Jodkalium zu, so tritt folgende Umsetzung ein:

$$C_6H_2Br_3 . OBr + 2KJ = C_6H_2Br_3 . OK + KBr + 2J.$$

Es sind also 6 Atome Brom in Rechnung zu ziehen. Statt Bromlösung verwendet man auch hier zweckmässig eine Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, aus welcher mittelst Salzsäure Brom in Freiheit gesetzt wird. Zur Ausführung der Titration wird die Bromsalzlösung, deren Wirkungswerth man festgestellt hat, mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure zersetzt. In diese Mischung lässt man unter Umrühren die ca. 1 %ige Lösung der zu untersuchenden Substanz einfliessen; den entstandenen Niederschlag lässt man 5 Minuten lang stehen, fügt dann Jodkalium hinzu und titrirt dann die ausgeschiedene Jodmenge mit Natriumthiosulfat, wobei man die Stärkelösung erst zusetzt, wenn die Flüssigkeit nahezu entfärbt ist. Die Resultate, welche die Verff. nach dieser Methode erhielten, waren sehr befriedigende. Arzneitabletten, die aus Natriumsalicylat und Stärke, Milchzucker u. s. w. bestehen, deren Gehalt an ersterem man feststellen will, behandelt man mit Alkohol, bringt das Ganze auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt einen aliquoten Theil ab und benutzt ihn zur Analyse. Zur directen Bestimmung von Salicylsäure in Wein eignet sich das Verfahren nach Angaben der Verff. nicht. Sie schlagen vor, denselben alkalisch zu machen, einzudampfen, dann wieder anzusäuern und mit einem Gemisch aus Aether und Petroläther auszuschütteln, die so erhaltene Lösung mit alkalischem Wasser zu behandeln und dann wie vorher zu verfahren. Auch eine colorimetrische Bestimmung der Salicylsäure auf Grund ihrer Eisenchloridfarbenreaction erwähnen die Autoren; allein es ergab sich

deren Brauchbarkeit nur bei Salicylsäuremengen, die kleiner als 2 mg sind.

Didym- und Lanthansalicylat. Aus Verbindungen von Salicylsäure mit den seltenen Erden werden neue trockene Antiseptica hergestellt. Die neuen Körper, Didym- und Lanthansalicylat, werden gesondert oder gemischt nach einer der folgenden Methoden dargestellt. 1. Man lässt auf ein lösliches Salz oder auf lösliche Salze der seltenen Erden ein Salicylat einwirken; 2. man bringt das Hydrat oder Carbonat der seltenen Erde oder Erden zur Reaction mit Salicylsäure. Die neuen Salze sind unlöslich. Didymsalicylat ist ein blassrosa Pulver. Engl. Pat. 13459. Verein. Chininfab. Zimmer & Co., Frankfurt a. M.[1]).

Natriumsalicylat als Lösungsmittel. Bei seinen Versuchen über Percolationen konnte A. Conrady[2]) beobachten, dass das Natriumsalicylat nicht nur für Harze und ätherische Oele, sondern auch für verschiedene Alkaloïde und Glykoside ein vorzügliches Lösungsmittel ist. Gewisse Alkaloïde (Digitalin, Emetin, Strychnin, Veratrin etc.) geben mit Natriumsalicylat äusserst leicht lösliche Doppelsalze, andere hingegen (Chinin etc.) gewöhnlich unlösliche Salicylate. Mit minimalen Mengen Natriumsalicylat liessen sich Vegetabilien in dem von Conrady construirten Infuso-Percolator (bei Georg Wenderoth in Cassel zu haben) in kürzester Zeit direct quantitativ erschöpfen, was für die Bereitung von Aufgüssen nicht ohne Bedeutung wäre.

Zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure und des Wismuthoxydes im Wismuthsalicylat; von Wilh. Kollo[3]). 2 g Wismuthsalicylat werden in einem Erlenmeyerschen Kölbchen mit etwa 30 cc Wasser angeschüttelt, worauf man 10 cc Normalkalilauge hinzufügt und auf dem Wasserbade bis zum Aufkochen unter öfterem Umrühren erwärmt. Das abgeschiedene Hydrat wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, gut ausgewaschen und bei 90 100° C. getrocknet. Aus der gefundenen Menge Hydrat berechnet man das Oxyd nach der Gleichung: 2 BiOOH : Bi_2O_3 wie die gefundene Menge BiOOH : x. Das Filtrat füllt man zur Bestimmung der Salicylsäure auf 250 cc auf und titrirt 125 cc desselben mit Normalsalzsäure unter Benutzung von Phenolphthaleïn als Indicator. — Die verbrauchten cc Normalsalzsäure subtrahirt man von 5 und multiplicirt die erhaltene Zahl mit 13,8. Das Product giebt die in 100 g Wismuthsalicylat enthaltene Menge Salicylsäure an. Zur Herstellung des Wismuthsalicylats nach dem Verfahren von Jaillet und Ragouci, welche verlangen, dass man das Salicylat so lange auswasche, bis das Waschwasser mit Eisenchlorid nicht mehr die Salicylsäurereaction zeigt, bemerkt Verf., dass basisch salicylsaures Wismuth in Wasser etwas löslich sei, mithin werde das Waschwasser immer die Eisenreaction geben. Er verlangt, das Auswaschen des Niederschlages so lange vorzunehmen,

1) Chem.-Ztg. 1899, S. 910. 2) Apoth.-Ztg. 1899, 414.
3) Pharm. Post 1899.

bis eine kleine Menge desselben nach dem Trocknen bei mässiger Wärme und darauffolgendem Ausschütteln mit Aether an letzteren keine Salicylsäure mehr abgiebt.

Aspirin; von J. Wohlgemuth[1]). Das Aspirin wird durch Einwirken von Essigsäureanhydrid auf Salicylsäure erhalten und hat die Formel $C_6H_4<^{COOH}_{O.CO.CH_3}$. Es bildet weisse Krystallnädelchen vom Schmelzpunkt 135°, die sich in Wasser von 37° zu 1% lösen, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, mit verdünnter Eisenchloridlösung keine Blaufärbung geben. Im alkalischen Darmsaft spaltet sich das Aspirin ziemlich schnell, viel schwerer im sauren Magensaft. Eine Abspaltung der Salicylsäure im Magen scheint ganz ausgeschlossen zu sein, erst im Darm dürfte dieselbe frei werden. Verf. wandte das Präparat als Pulver in Dosen von 1 g 3mal täglich bei Gelenkrheumatismus mit gutem Erfolge an.

Behufs *Erkennung des Aspirins* verfährt man nach F. Goldmann[2]) folgendermaassen: 0,5 g Substanz wird 2 bis 3 Minuten lang mit 10 cc 10%iger Natronlauge gekocht (Verseifung) und nach dem Erkalten mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt; unter vorübergehender Violettfärbung erfolgt Ausscheidung von Salicylsäure, welche abzufiltriren und weiter zu prüfen ist (Schmelzpunkt, Eisenchloridreaction). Das Filtrat riecht nach Essigsäure (Essigesterreaction anstellen). Schmelzpunkt des Aspirins = 135° C. Die Reinheit des Aspirins ergiebt sich aus Abwesenheit ungebundener Salicylsäure: 0,1 g Substanz löst man in 5 cc Alkohol, fügt 20 cc Wasser hinzu und prüft mit 1 Tropfen schwacher Eisenchloridlösung — es darf keine Violettfärbung eintreten.

Darstellung von Salol. Salol wird aus basischem Natriumsalicylat und Phenol gewonnen, indem man 1 Mol. des ersteren Salzes mit 1 Mol. Phenol und Phosphoroxychlorid bei einer Temperatur von 120—140° C. behandelt, dann eine Lösung von Natriumcarbonat hinzufügt und schliesslich das Salol in einem Dampfstrome abdestillirt. Amer. Pat. 622456. H. C. Fehrlin[3]).

Darstellung eines neuen Antisepticums. Man pulverisirt aufs gründlichste 40 Th. Salicylsäure, 35 Th. Guajakol und 25 Th. Phosphoroxychlorid und erhitzt die erhaltene Mischung 1—2 Stunden auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Reaction. Die erhaltene Reactionsmasse laugt man dann mit Wasser, hierauf mit conc. Sodalösung aus und krystallisirt den unlöslichen Rückstand aus Alkohol, Benzol oder Aether um. Man erhält auf diese Weise das neue Antisepticum in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers, welches bei 69° schmilzt. Franz. Pat. 273512. L. Coste[4]).

1) Ther. Monatsh. 1899, S. 276.
2) Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 1899, 252.
3) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 361.
4) Chem.-Ztg. 1899, S. 912.

Salicylanilidacetsäure stellte G. Cohn [1]) dar durch Erhitzen von Salicylanilid mit Chloressigsäure und Natronlauge, Zersetzen des Reactionsproductes mit einer verdünnten Säure und Umkrystallisiren der Salicylanilidacetsäure aus Alkohol. Die Salicylanilidacetsäure $C_6H_4<\begin{matrix} O-CH_2-CO_2H \\ CO-NH-C_6H_5 \end{matrix}$ krystallisirt in Nadeln, die bei etwa 159° schmelzen. Analog wurde die Acetsäure des Salicylphenetidins gewonnen, welche aus Methylalkohol in schwer löslichen rhombischen Blättchen krystallisirt.

Identitätsreactionen für Salophen und Heroïn; von F. Goldmann [2]). Verf. weist nach, dass die Blaufärbung, welche beim Kochen des Salophens mit verdünnter (2 %) Natronlauge auftritt, durch Luftsauerstoff bedingt wird. Schichtet man verflüssigte Vaseline auf die durch Kochen entfärbte Lösung, so tritt die Blaufärbung nicht ein. Heroïn unterscheidet sich von Morphin und Codeïn dadurch, dass beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die in dem Heroïn enthaltene Essigsäure abgespalten wird, welche durch Kochen mit Alkohol als Essigäther nachzuweisen ist.

Zur Praxis der Tanningewinnung. Als Rohstoff für die Tanninfabrikation dienen nach F. Trachsel [3]) hauptsächlich die chinesischen und japanischen Gallen mit 60 bis 75 % Tanningehalt. Dieselben werden grob gepulvert und der feine Staub, in welchem sich auch der gesammte Schmutz befindet, von dem gröberen Materiale getrennt. Aus dem feinen Staube wird die geringste Sorte Wassertannin hergestellt, indem er in rotirenden Fässern mit Wasser in der warmen Jahreszeit zur Vermeidung von Fäulniss unter Carbolsäurezusatz ausgelaugt wird. Es entsteht eine Lösung von 10° Bé, die, nachdem sie durch Vacuumfilter filtrirt ist, in kupfernen Vacuumapparaten, zum Schlusse in Blei- oder Kupferpfannen mit Dampfheizung und Rührwerk eingedampft wird, so dass beim Erkalten ein fester Kuchen entsteht, der gemahlen wird. Das Wassertannin aus dem groben Materiale wird in feststehenden Bottichen auf ähnliche Weise dargestellt. Zur Darstellung des Spiritustannins wird das grobe Material in flachen Pfannen mit Siebboden, die auf einander passen und in kupferne Cylinder eingesetzt werden, mit ca. 80 % Spiritus, dem event. 25 % Aether hinzugefügt werden, extrahirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand getrocknet und gemahlen. Für die Gewinnung des Aethertannins werden die Laugen des reinsten Wassertannins auf 21° Bé eingedampft, zweimal mit Aether geschüttelt, abgeschieden, der Lauge das Wasser mit entwässerter schwefelsaurer Magnesia entzogen und in Dampftrockenapparaten auf einem sich bewegenden endlosen Tuche zur Trockne gebracht.

G. Griggi [4]) berichtete über eine Reaction zur *Unterscheidung der Gallussäure von Gerbsäure und Pyrogallussäure.* Dieselbe

1) Journ. pract. Chem. 1899, 61, 404.
2) Ber. d. d. pharm. Ges. 1899, S. 112.
3) Chem.-Ztg. 1899, 105.
4) Boll. chim. farmac. 1899, 5. Chem.-Ztg. Rep. 1899, 29.

beruht darauf, dass beim Schütteln einiger Cubikcentimeter einer 1 %igen Gallussäurelösung mit 1 cc einer 3,3 %igen Cyankaliumlösung eine schöne, hell rubinrothe Färbung auftritt, die nach kurzem Stehenlassen verschwindet, beim Schütteln aber stets wieder hervortritt. Eine 1 %ige Gerbsäure- bezw. Pyrogallussäurelösung wird bei gleicher Behandlung mit Cyankalium gelblichroth; ein Ueberschuss von diesem Reagens giebt aber mit Gallussäure eine beständige gelbbraune Farbe, mit Gerbsäure einen charakteristischen schmutzig-weissen Niederschlag.

Eine empfindliche Gerbsäurereaction; von A. Seyda[1]). Bekanntlich wird Gold aus concentrirten Lösungen durch Gerbsäure in Form eines Niederschlages von noch nicht näher studirter Zusammensetzung reducirt. Unbekannt dürfte es aber sein, dass, wenn stark verdünnte wässerige Lösungen beider Körper zusammenkommen, diese Reduction sich als klare purpurartige und in äusserst verdünnten Lösungen noch als röthliche Färbung zu erkennen giebt. Verdünnt man z. B. Rothwein so stark mit Wasser, dass die Flüssigkeit in einem Reagensglase im auffallenden Lichte farblos erscheint und setzt einen Tropfen einer ebenfalls stark verdünnten Lösung von Auro-Natrium chloratum hinzu, so tritt nach etwa 10 Minuten allmählich eine rothe Färbung ein, bis die Reaction nach 30 Minuten das Maximum der Intensität erreicht, um dann längere Zeit constant zu bleiben. Die Reaction gelingt am besten in neutralen, auch schwach sauren Flüssigkeiten. Verf. hat sich derselben namentlich bei Untersuchung von Geheimmitteln mit Erfolg bedient. — Verf. regt die interessante Frage an, ob die verschiedenen Proben von Goldchlorid, wie sie bei qualitativer Prüfung auf gelöste organische Substanz im Wasser oder als Specialreagenzien auf gewisse Oele angewandt werden, nicht etwa durch einen geringen Gehalt an Gerbsäure bedingt sind.

Eine neue, Brom und Jod enthaltende Wismuthverbindung wird erhalten, wenn man zunächst ein Gemisch von Wismuthjodid und Dibromgallussäure auf 60—80° erhitzt, bis die Entwickelung von Kohlendioxyd aufgehört hat und hierauf das Reactionsgemisch abfiltrirt, welches dann weiter gereinigt und getrocknet wird. Die neue Verbindung stellt ein braunes Pulver dar, unlöslich in Ligroïn und Benzol, durch Alkalien wird es zersetzt, in Alkohol löst sich dasselbe theilweise unter Zersetzung, wobei eine gelblichrothe Lösung erhalten wird. Amer. Pat. 620141[2]).

Die Reinheit und Zusammensetzung einiger Wismuthpräparate des Handels studirte M. Duyk[3]). Die Ergebnisse seiner Analysen lassen sich im Wesentlichen dahin zusammenfassen: Bismuthum salicylic. enthielt theils freie Salicylsäure, theils Nitrat. Bismuth. gallicum (Dermatol) enthielt z. Th. grosse Mengen Nitrat. Bismuth. benzoïcum enthielt theils freie Benzoësäure, theils Nitrat.

---

1) Chem.-Ztg. 1898, S. 1085. 2) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 253.
3) Journ. de Pharm. d'Anvers 1899, 176.

Bismuth. citricum enthielt zu viel Wismuthoxyd und Nitrat, Bismuth. jodogallicum (Airol) soll bekanntlich der Formel $C_6H_2(OH)_4COOBiJ$ entsprechend zusammengesetzt sein, zeigte aber eine Zusammensetzung, die folgender Formel entsprechen würde: $[C_6H_2(OH)_3COOBi(OH)J]_3Bi(OH)_3$. Verf. bezeichnet es desshalb als Oxyjodogallat. Bismuth. tribromphenylicum (Xeroform) zeigte sich als Dibromphenolwismuth von der Formel $C_6H_3Br_2OBi(OH)_2$. Bismal (methylendigallussaures Wismuth) zeigte in verschiedenen Mustern ziemlich abweichenden Oxydgehalt, so dass die für das Präparat aufgestellte Formel $4\,C_{15}H_{12}O_{10} + 3\,Bi(OH)_3$ nicht als exact bezeichnet werden kann.

Chloraltannin. Harold Wilson[1]) giebt zur Bereitung eines Präparates aus Chloral und Tannin, welches er im Auftrage eines Arztes darstellte und als Chloraltannin bezeichnete, folgendes Verfahren an: Chloralhydrat und Tannin (die Mengenverhältnisse sind nicht angegeben), werden in einer Porcellanschaale gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Mischung verflüssigt sich in der Wärme; zwischen 60 und 70° C. scheidet sich eine braune, harzige Masse aus, die sich beim Umrühren zusammenballt und dann leicht entfernt werden kann. Die gewonnene braune Flüssigkeit lässt man im Exsiccator erkalten und zerreibt dann die so erhaltene trockene Masse zu einem feinen Pulver. Das Chloraltannin liefert beim Behandeln mit Kalilauge ungefähr 38 % Chloroform. Es ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich.

Tanno-Kreosoform, Tanno-Guajaform. J. Brissonnet[2]) erhielt diese Präparate, welche geruch- und geschmacklos und nicht ätzend sein sollen, durch Vereinigung von Tannin mit Kreosot bezw. Guajacol unter der Einwirkung von Formaldehyd. Bei Tuberkulose und als Darmantiseptica sollen beide Mittel besonders angezeigt erscheinen, und ebenso verspricht man sich bei gewissen Hautkrankheiten günstige Wirkung.

Saligeninverbindung aus Saligenin und physiologischer Gerbsäure. Man lässt Saligenin und eine physiologische Gerbsäure in Gegenwart einer verdünnten Säure bei höherer Temperatur auf einander einwirken. Man erhält so ein bräunliches festes Präparat von schwach aromatischem Geruche. Dasselbe ist löslich in Wasser, schwach löslich in Benzol, Aether, Petroleumbenzin, Petroläther, verdünnten Säuren, theilweise löslich in Aceton, leicht löslich in Alkohol mit bordeauxrother Farbe, ferner in Holzgeist und in 50 %iger Essigsäure, aus welchen Lösungen das Product durch Zusatz von Wasser unverändert ausgefällt werden kann. Die Substanz ist auch leicht löslich in Alkalien, aus welcher Lösung sie ohne Veränderung beim Neutralisiren mit Säure wieder ausfällt. Amer. Pat. 630522. Apoth. L. Sell & Co., Pasing[3]).

Unter dem Namen „*Urosin*“ bringen die vereinigten Chininfabriken Zimmer & Co. in Frankfurt a. M. Tabletten in den Handel,

1) Pharm. Journal 1899. 2) Rep. de Pharm. 1899, 482.
3) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 708.

deren jede 0,5 g Chinasäure, 0,15 g Lithium citricum und 0,3 g Zucker enthält. Weiss empfiehlt diese Tabletten in Dosen von 6—10 Stück an einem Tage bei harnsaurer Diathese. Bei der Verabreichung von Chinasäure findet eine deutliche Herabsetzung der Harnsäure auf Rechnung der Hippursäure statt [1]).

Phenalgin. Das Ammoniumphenylacetamid ist ein feines, weisses Pulver von stechendem Geruche und wenig ausgeprägtem Geschmacke. Es ist unlöslich in Wasser. Es wird in Pulvern, Tabletten und Kapseln in Dosen von 0,4—0,75 g verabfolgt. Das Phenalgin hat sich in allen Fällen nützlich erwiesen, wo Schmerz, besonders neuralgischer oder rheumatischer Natur, ein hervorstechendes Symptom bildet. Es besitzt ferner hypnotische und anodyne Eigenschaften, welche es wegen Mangels der Gefahr einer Angewöhnung und des Fehlens schädlicher Nebenwirkungen zu einem geeigneten Ersatzmittel des Opiums machen. Gleich den verwandten Substanzen besitzt auch das Phenalgin antipyretische Wirkung [2]).

Synthese aromatisch disubstituirter Essigsäuren mittelst Chloral. Diese von Fritsch und Feldmann [3]) ausgeführte neue Synthese beruht darauf, dass zunächst die Condensation des Chlorals mit Benzol, Toluol, Anisol ausgeführt wird. Es entstehen so bezw. Diphenyltrichloräthan $CCl_3 \cdot CH(C_6H_5)_2$, Ditolyltrichloräthan $CCl_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ und Dianisyltrichloräthan $CCl_3 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$, die bereits früher dargestellt sind. Diese Trichloräthanderivate werden durch Kalilauge in Dichloräthylenderivaten umgewandelt, z. B.: $CCl_3 \cdot CH(C_6H_5)_2 + KOH = KCl + H_2O + CCl_2 : C(C_6H_5)_2$ Diphenyldichloräthylen. Die Dichloräthylenderivate werden dann durch Erhitzen mit Natriumalkoholatlösung im geschlossenen Rohre in die entsprechenden disubstituirten Essigsäuren übergeführt, wobei mannigfache Nebenproducte entstehen. Diphenylessigsäure $(C_6H_5)_2CH \cdot COOH$ ist bereits bekannt; Ditolylessigsäure $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot COOH$ krystallisirt aus heissem Eisessig in derben, bei 144° schmelzenden Nadeln. Der Methylester derselben wurde erhalten durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der Säure; krystallisirt in tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 36—37°. — Die Dianysilessigsäure $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot COOH$ krystallisirt in glänzenden, bei 110° schmelzenden Nadeln. Es wurde auch eine Anzahl Salze der disubstituirten Essigsäuren dargestellt.

Tyrosin. (Paraoxyphenyl-α-amidopropionsäure) $C_2H_4(NH_2)(C_6H_4 \cdot OH)O_2$ ist bekanntlich ein Zersetzungsproduct eiweisshaltiger Substanzen, findet sich aber auch in grösserer Menge in bestimmten Pflanzen, namentlich in den Dahliaknollen. Es besteht aus feinen, weissen Krystallnadeln und ist in Wasser nur wenig löslich, hält sich aber in demselben im Zustande feinster Verthei-

1) Berl. Klin. Wochenschr. 1899, S. 297.
2) Klin. ther. Wochenschr. 1899, S. 42.
3) Lieb. Ann. Chem. 1899, 306, 72.

lung längere Zeit schwebend, so dass die Flüssigkeit milchig getrübt erscheint. Das Tyrosin ist durch die neue Beobachtung von Physalix dadurch interessant geworden, dass es als chemische Vaccine gegen Viperngift wirksam ist[1]).

Darstellung der Ester der m-Amidozimmtsäure. m-Amidozimmtsäureäthylester. Die bisher unbekannten Ester der m-Amidozimmtsäure wurden als werthvolle pharmaceutische Producte erkannt; sie haben die günstigen therapeutischen Eigenschaften der Zimmtsäurederivate und wirken gleichzeitig anästhesirend. Sie werden entweder durch Veresterung der m-Amidozimmtsäure oder durch Reduction der entsprechenden Nitrozimmtsäureester erhalten. Der m-Amidozimmtsäureäthylester krystallisirt in Prismen vom Schmp. 63—64°, ist in Alkohol, Aether, Chloroform löslich, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Der m-Amidozimmtsäuremethylester schmilzt bei 84° C. D. R.-P. 101685. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.[2]).

Darstellung antiseptisch wirkender Jodzimmtsäure-m-Kresolester. D. R.-P. No. 105242 von Kalle & Co. in Ludwigshafen a. Rh. 27,4 kg p-Jodzimmtsäure und 10,8 kg m-Kresol werden in 100 l Benzol oder einer anderen passenden Flüssigkeit suspendirt bezw. gelöst und dazu 8,5 kg Phosphoroxychlorid gegeben. Das Gemisch wird etwa 20 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und nach dem Erkalten von etwa unangegriffener Jodzimmtsäure abfiltrirt. Man wäscht das Filtrat mit Sodalösung und verdünnter Natronlauge, trocknet und destillirt das Benzol ab. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten und schmilzt, aus Methylalkohol umkrystallisirt, bei 85—86°. Der in analoger Weise dargestellte o-Jodzimmtsäure-m-kresolester krystallisirt aus Alkohol in breiten Nadeln, die bei 74° schmelzen. Die neue Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Ligroïn schwer, in Aceton, Aether und Benzol leicht löslich. Der m-Jodzimmtsäure-m-kresolester krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 40—41°, ist in Wasser unlöslich, in Ligroïn und Alkohol leicht und in Aether, Aceton oder Benzol sehr leicht löslich[3]).

Zimmtsäureester für die Wundbehandlung. D. R.-P. No. 106506 von Kalle & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Zur Herstellung von Cinnamyl-trijod-m-kresol werden 14,8 kg Zimmtsäure 48,6 kg Trijod-m-kresol und 8,5 kg Phosphoroxychlorid in 100 l Benzol gelöst und 30 Stunden in gelindem Sieden gehalten. Es entweichen Ströme von Salzsäuregas. Nach dem Erkalten wird von etwas Harz abgegossen, mit 300 l Benzol verdünnt und mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt. Die so behandelte Benzollösung wird getrocknet und das Benzol abdestillirt. Der beim Erkalten feste Rückstand wird z. B. durch Ausziehen mit Ligroïn oder Lösen in Aceton und Fällen mit Wasser und Krystallisiren aus Eisessig gereinigt. Der neue Ester schmilzt bei 135—136°; er ist leicht

---

1) E. Merck's Bericht f. 1898. 2) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 274.
3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899.

löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, Eisessig und Ligroïn. Für Cinnamyl-p-chlor-m-kresol werden 14,8 kg Zimmtsäure, 14,25 kg p-Chlor-m-kresol, 8,5 kg Phosphoroxychlorid und 100 l Benzol 10 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Die von etwas Harz abgegossene Benzollösung wird mit Sodalösung und Natronlauge ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und das Benzol abdestillirt. Der Rückstand einmal aus Methylalkokol umkrystallisirt, ergiebt den reinen Ester, der bei 93—94° schmilzt, er ist sehr leicht löslich in Aether und Benzol, leicht in Aceton, schwer in Alkohol und Methylalkohol, aus letzterem krystallisirt er in Drusen die aus flachen Prismen bestehen [1]).

Ueber das Cinnameïn berichtete Tschirch [2]), dass daselbe, entgegen den Angaben von Thoms [3]) zum weitaus grössten Theil aus Benzoësäurebenzylester und nur zum geringen Theil aus Zimmtsäurebenzylester besteht. Die abweichenden Ergebnisse seiner Analysen erklärt er im Wesentlichen dadurch, dass der Perubalsam, wie schon frühere Autoren meinten, in der That eine wechselnde Zusammensetzung zeigt, was bei der Art seiner Gewinnung ja nicht auffällig erscheint.

Darstellung eines Bromderivates des Phthalimids. Ein neues bromirtes Derivat des Phthalimids von der Formel: $C_6H_4<{CO \atop CO}>N\,Br$ wird in folgender Weise erhalten. Man löst zunächst Phthalimid in einer verdünnten Aetzalkalilösung auf, rührt die entstehende Lösung in ein kaltes Gemisch von Brom und Wasser ein, filtrirt dann und trocknet den so erhaltenen Niederschlag bei niederer Temperatur. Die neue Verbindung stellt, aus Benzol umkrystallisirt, ein weisses krystallinisches Pulver dar, das bei 206—207° C. schmilzt. Stark erhitzt, wird es zersetzt unter Entwickelung von Brom; bei der Behandlung mit warmem Wasser giebt es Phthalimid und unterbromige Säure. Der Körper eignet sich zur therapeutischen Verwendung bei Hautkrankheiten. Amer. Pat. 621 319. J. Bredt, Aachen [4]).

Darstellung der am Stickstoff substituirten Halogenverbindungen des Phthalimids. D. R.-P. No. 102 068 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Die bisher nicht bekannten Halogenverbindungen des Phthalimids, in welchen der Imidwasserstoff durch Halogen ersetzt ist, sind technisch leicht darstellbar und in reinem Zustande beständig. Sie zeichnen sich durch ihre hervorragend antibacteriellen Eigenschaften aus und haben sich infolge dessen als vorzügliche Antiseptica, z. B. bei Hautkrankheiten erwiesen. Zur Darstellung wird in der Weise verfahren, dass man auf die salzartigen Verbindungen des Phthalimids mit Metallen die Halogene einwirken lässt.

---

1) Zeitschr. f. angew. Chemie. 2) Pharm. Ztg. 1899, No. 77.
3) Pharm. Ztg. 1898, No. 81. 1899, No. 55.
4) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 319.

Oxymethylphthalimid, ein neues Wundantisepticum. Durch Erhitzen von Phthalimid mit Formaldehyd mit oder ohne Druck entsteht das Condensationsproduct Oxymethylphthalimid der Formel $C_6H_4<{CO \atop CO}>N\,CH_2\,OH$. D. R.-P. 104624, F. Sachs-Berlin [1]).

II. Verbindungen mit zwei oder mehreren Benzolkernen.

Ueber Naphthalinvergiftung; von M. Zangerle [2]). Ein Junge hatte von einem Kameraden zwei weisse Bonbons bekommen und gegessen. Allmählich stellten sich nach dem Genuss derselben Erscheinungen ein, die von dem Vater des Knaben für einen Rausch gehalten wurden. Von den Kameraden des Jungen erfuhr der Vater, dass sein Sohn keine alkoholischen Getränke genossen hatte, sondern nur die Bonbons. Da nun der Verdacht einer Vergiftung auftauchte, erhielt der Junge grössere Mengen Milch mit Zucker, worauf Erbrechen eintrat. Am nächsten Tage war das Kind zwar noch etwas müde und schläfrig, sonst wohlauf. Ein zweiter Knabe, der nur einen Bonbon gegessen hatte, erkrankte in ähnlicher, aber nicht so heftiger Weise. Die verdächtigen Bonbons waren sogenannte Naphthalinkamphertabletten, die sich bei der Untersuchung als reines Naphthalin erwiesen. H. Meyer, der einige Thierversuche anstellte fand, dass Naphthalin, in Emulsion Fröschen in den Magen gebracht, in $1^1/_2$ bis 2 Stunden einen lähmungsartigen Zustand hervorrief. 1 Kaninchen und 1 Katze starben nach Dosen von 4—5 g Naphthalin in Wasser.

E. Bamberger [3]) berichtete über *Naphtholquecksilberverbindungen.* Eine Lösung von Quecksilberacetat in Eisessig scheidet beim Vermischen mit einer ebensolchen Lösung von β-Naphthol fast momentan einen krystallinischen Niederschlag von Naphtholquecksilberacetat ab. Das Naphtholquecksilberacetat, $C_{10}H_6<{Hg\,.\,O\,.\,COCH_3 \atop OH}$, bildet weisse, glänzende Nadeln, die in den meisten der üblichen Lösungsmittel selbst bei Siedehitze äusserst wenig löslich sind. In verdünnter Natronlauge ist die Verbindung löslich und wird durch Essigsäure unverändert wieder ausgeschieden. Das Quecksilberradical ist nur locker mit dem Naphtholrest verbunden. So leicht es einführbar ist, so leicht tritt es auch wieder aus. Kocht man das Salz einige Augenblicke mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Abkühlen reines β-Naphthol wieder aus. α-Naphthol liess sich ebenso leicht in das entsprechende Salz verwandeln. Es scheidet sich jedoch aus der eisessigsauren Lösung erst beim Zusatz von Wasser aus. Sein Verhalten entspricht dem der isomeren Verbindung.

---

1) Chem.-Ztg. 1899, S. 774. 2) Ther, Monatsh. 1899, S. 122.
3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1898, 31, 2624.

Die Chemie der Abführmittel, welche Oxymethylanthrachinone enthalten, verdankt Tschirch[1]) weitere, werthvolle Beiträge, welche als Ergänzung der früheren Erfahrungen des Verfassers zu betrachten sind. In allen Körpern der erwähnten Gruppe hat Tschirch nunmehr Emodine gefunden. Aus den Früchten von Rhamnus cathartica erhält man ausserdem einen quercetinähnlichen Körper, den Verf. Rhamnocitrin nennt.

Ueber Darstellung und Eigenschaften von Dialkylamidoanthrachinonen. A. Haller und A. Guvat[2]) haben, indem sie Dimethylamidobenzoylbenzoësäure mit 10 Th. concentrirter Schwefelsäure auf 175—180° erhitzten, Dimethylamidoanthrachinon (rothe Nadeln, Schmp. 181°) in einer Ausbeute von 35—40 % erhalten. Besser gelangt man auf folgendem Wege zum Ziele. Man erhitzt eine Lösung von 1 Th. Dimethylamidobenzylbenzoësäure in 12 Th. concentrirter Schwefelsäure etwa ½ Stunde auf 80°, verdünnt dann mit Wasser und setzt Natriumcarbonat bis zur Neutralisation hinzu. Die hierdurch gewonnene Fällung giebt aus Benzol gelbe Nadeln von Dimethylamidoanthranol, die sehr unbeständig sind. Fügt man zur Lösung dieses Anthranolsulfates eine Eisenchloridlösung (d = 1,3), so tritt erst infolge der Bildung von Dimethylamidooxanthranol eine intensive violette Färbung ein, schliesslich fällt ein voluminöser Niederschlag aus, welcher das obige Dimethylamidoanthrachinon vom Schmp. 181° darstellt. Die Ausbeute nach dieser Methode beträgt 80—85 %. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen erklären:

$$\text{I.}\quad C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{COOH}{>}C_6H_4N(CH_3)_2 - H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\|\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_3N(CH_3)_2$$

Dimethylamidoanthranol.

$$\text{II.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COH\\|\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_3N(CH_3)_2 + O = C_6H_4{<}{}^{CH.OH}_{CO}{>}C_6H_3N(CH_3)_2$$

Dimethylamidooxanthranol.

$$\text{III.}\quad C_6H_4{<}{}^{CH.OH}_{CO}{>}C_6H_3N(CH_3)_2 + O = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3N(CH_3)_2 + H_2O$$

Dimethylamidoanthrachinon.

Das in analoger Weise dargestellte Diäthylamidoanthrachinon bildet schöne rothe Blättchen vom Schmp. 162°.

Darstellung eines Gemenges von Di- und Tetraacetat des Chrysarobins. D. R.-P. No. 105871 von Knoll & Co. in Ludwigshafen. Lässt man, wie Liebermann es that, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf Chrysarobin längere Zeit einwirken, so erhält man ein Hexaacetylchrysarobin vom Schmp. 230°, fügt man aber ein Verdünnungsmittel, z. B. Xylol hinzu, so erhält man neben wenig Hexaacetylproduct, welches zuerst auskrystallisirt, auch die therapeutisch wichtigen niederen Acetylirungsstufen des Chry-

1) Pharm. Ztg, 1899, No. 77. 2) Compt. rend. 126, 1544.

sarobins. 2 Th. Chrysarobin des Arzneibuches werden mit 3 Th. Essigsäureanhydrid ca. 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Man lässt erkalten und filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle, Hexaacetylchrysarobin, nach einiger Zeit ab. Das in der Mutterlauge enthaltene leicht lösliche Acetat wird mit Wasser ausgefällt und durch Wasser von der anhaftenden Essigsäure befreit.

3. *Heterocyklische Verbindungen.*

Darstellung von Piperidin. Eine Lösung von 100 kg Wasser, 25 kg Schwefelsäure 66° Bé. und 10 kg Pyridin wird zwischen Bleielektroden mit oder ohne Diaphragma elektrolysirt. Im ersten Falle erhält man eine farblose, im anderen Falle eine braune Lösung von Piperidin von charakteristischem Geruche. Mittelst des nämlichen Verfahrens erhält man Dihydrochinolin, wenn man statt Pyridin Chinolin nimmt. Franz. Pat. No. 282087 von W. Merck[1]).

Neue Piperidinderivate. Piperidinpiperidylcarbonat, Piperidintartrat und -succinat, welche krystallinische, in Wasser lösliche und zu therapeutischen Zwecken geeignete Substanzen sind, werden wie folgt dargestellt: Piperidin gelöst in Aceton oder dergl., oder in freiem Zustande, wird mit Kohlensäuregas behandelt und Piperidinpiperidylcarbonat $CO(NC_5H_{10})(OH . NHC_5H_{10})$ krystallisirt aus. Es schmilzt bei 79—80° C. Das Tartrat $C_5H_{11}N . C_4H_6O_6$ wird dargestellt, indem man Piperidin zu einer kalten, gesättigten Lösung einer molekularen Menge Weinsäure hinzusetzt Das Product schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 136—137° C. Das Bernsteinsäuresalz $(C_5H_{11}N)_2 . C_4H_6O_4$ wird erhalten durch Erhitzen von 2 Mol. Piperidin mit 1 Mol. Bernsteinsäure auf dem Wasserbade. Das Product schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 142 bis 143° C. (Engl. Pat. 4657 von J. Turner & Co. Ltd., Queensferry, Flintshire, P. Schidrowitz und O. Rosenheim, London[2]).

Verbindungen des Piperidins mit Phenolen bilden sich nach Rosenheim und Schidrowitz[3]) glatt in theoretischer Ausbeute, wenn man die Lösungen der Componenten in Aether oder Petroleumäther miteinander mischt. Sie sind mit Ausnahme der gelben Nitroverbinduug farblos und meist in Wasser und organischen Flüssigkeiten löslich. Durch Säuren und Alkalien werden sie in ihre Componenten gespalten. An der Luft erleiden die meisten von ihnen charakteristische Farbenänderungen. Piperidinpyrokatechin $C_5H_{11}N(C_6H_6O_2)_2$ bildet glänzende Nadeln, die sich an der Luft leicht bräunen, Fpkt. 80—81°. Piperidinguajacol $C_5H_{11}N[C_6H_4 . CH_3O . (OH)_2]_2$ glänzende, farblose Prismen, Fpkt. 79—80°, als Mittel gegen Schwindsucht empfohlen. Piperidinchinol $C_5H_{11}N . C_6H_6O_2$, farblose Nadeln, Fpkt. 102—104°. Pipe-

1) Chem.-Ztg. 1899. 2) ebenda.
3) Chem. Centralbl. 1898, I, 13.



ridinpyrogallol $C_5H_{11}N . C_6H_6O_3$, weisse Nadeln, die sich bei 171° zersetzen, Naphthol giebt mit Piperidin keine Salze. Gallussäure giebt ein Salz, das bei 206—207° schmilzt und sich bei 210° zersetzt.

Acidyl-γ-oxypiperidin- und Acidyl-n-alkyl-γ-oxypiperidincarbonsäuren, die als Ausgangsproducte zur Darstellung von alkaloïdartigen Körpern dienen sollen, hat die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin dargestellt (D. R.-P. 92588), indem in den γ-Oxypiperidincarbonsäuren bezw. n-Alkyl-γ-oxypiperidincarbonsäuren, die sich vom Triacetonamin und analog constituirten Derivaten des γ-Piperidons ableiten, den Wasserstoff der Hydroxylgruppe nach bekannten Methoden durch Säureradicale, wie z. B. durch den Benzoylrest, o-, m-, p-Toluylrest, Phenylessigsäure-, Phenylchloressigsäure-, Zimmtsäurerest und dergl. ersetzt wurde. Die Constitution dieser neuen Verbindungen geht aus dem Schema

```
    RO — C — COOH
     CH₂/    \CH₂
        |     |
      >C\    /C<
          N —
```

deutlich hervor.

Ueber Chinolinwismuthrhodanat; von L. Forchheimer[1]). Von dem Gedanken ausgehend, dass der menschliche Körper nicht nur vermittelst organischer Lebewesen, sondern auch durch rein chemisch definirbare Substanzen gegen Infectionen schützen könne, hat es A. Edinger versucht, solche im lebenden Organismus gebildete Körper, oder wenigstens diesen analoge Verbindungen synthetisch darzustellen. Die im menschlichen Speichel öfter auftretende Rhodanwasserstoffsäure, die sich mit den basischen Producten des Speichels zu Rhodanaten verbindet, spielt nach seiner Ansicht, wenn man überhaupt eine rein chemisch wirkende antibacterielle Kraft des Speichels voraussetzen darf, eine wichtige Rolle. Edinger hat nun eine Reihe aromatischer, stickstoffhaltiger Substanzen dargestellt, welchen die Bindung $\equiv N — SCN$ gemeinsam ist. Genannte Verbindungen üben nach den Untersuchungen von A. Müller in der That die vermuthete bactericide Wirkung aus. Einige dieser Rhodanverbindungen hat bereits A. Rose auf ihre klinische Verwendbarkeit geprüft. Verf. hat auf Veranlassung von M. Joseph weitere Versuche mit Chinolinwismuthrhodanat angestellt. Das Chinolinwismuthrhodanat hat die Zusammensetzung $(C_9H_7N . HSCN)_2Bi(SCN)_3$ und schmilzt bei 76°. Es ist ein grobkörniges Pulver von rothgelber Farbe, mit etwas scharfem Geruch, unlöslich in Alkohol, Wasser und Aether. Mit viel kaltem Wasser, beim Kochen in verdünnten Mineralsäuren und längerem Erhitzen mit Alkalien, tritt Zersetzung ein. Sonst ist die Verbindung sehr beständig. Das Präparat wurde bei vari-

1) Ther. Monatsh. 1898, S. 445.

cösen und luetischen Unterschenkelgeschwüren, Ulcera mollia und dura etc. als Streupulver angewandt. Verbandwechsel alle 4 bis 6 Tage.

Darstellung von o-Brommethyl-Chinolin und o-Brommethyl-Bromchinolin. Während das p-Methylchinolin nach Untersuchungen des Erfinders überhaupt nicht direct zu bromiren ist, sondern auch bei der beschränktesten Einwirkung von Brom immer in dem Sinne Veränderung erleidet, dass ein entsprechend kleiner Theil tieferer Zersetzung unter Bromwasserstoffbildung anheimfällt, gelingt es, für das o-Methylchinolin den Verlauf der Claus-Collischonnschen Reaction so zu leiten, dass ein im Methylrest bromirtes Product mit einer Ausbeute von über 50 % gewonnen wird. Es ist dazu in der Hauptsache nur nöthig, dass das reine Hydrobromat-Dibromid des o-Methylchinolins auf etwa 150—200° mit der Maassgabe erhitzt wird, dass noch ein Theil des in Arbeit genommenen Präparates unzersetzt bleibt. Das so erhältliche o-Brommethyl-Chinolin bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 53°, die beim Aufbewahren im warmen Zimmer, namentlich am Licht zu einer gelblichen Krystallmasse zusammensintern; beim Erhitzen gegen 200° erleidet es unter Entwicklung von Bromwasserstoff Zersetzung. Wie mittelst des Benzylbromids sich der Benzylrest $C_6H_5 . CH_2$ theils durch doppelten Umtausch, theils durch Addition in die verschiedensten Moleküle überführen lässt, so gelingt das Gleiche mittelst des o-Brommethylchinolins für den Rest Chinolylmethyl $C_9H_6N . CH_2$, welchen Erfinder dementsprechend kurz mit dem Namen „o-Chinozyl" bezeichnet. Bei obiger Reaction entsteht neben dem o-Brommethylchinolin (o-Chinozylbromid) noch ein zweites Bromderivat, das als o-Brommethylbromchinolin anzusehen ist; es bildet prachtvoll glänzende, fast farblose Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 110°. Beide Bromverbindungen sollen bei der Herstellung von Farbstoffen und Heilmitteln Verwendung finden. D. R.-P. 98272. Ad. Claus, Freiburg i. Br.[1]).

Ueber Chinosol. Unter Chinosol versteht man bekanntlich nach den bisher vorliegenden Angaben der Fabrikanten oxychinolinschwefelsaures Kalium oder Oxychinolin-Alaun von der Formel $C_9H_6NOSO_3K$ + Aqua. Es soll nach folgender Gleichung in alkoholischer Lösung entstehen: $2 (C_9H_6NOH) + K_2S_2O_7 = 2 (C_9H_6NOSO_3K) + H_2O$. Beim Schütteln von Chinosolpulver mit absolutem Alkohol, bemerkte Sonntag, dass dasselbe nicht, wie die Angabe der Fabrikanten lautet, nahezu unlöslich ist, sondern, dass es theilweise mit gelber Farbe in Lösung geht, während ein weisser, krystallinischer Rückstand bleibt, der sich als Kaliumsulfat erweist. Da also Alkohol das Chinosol thatsächlich in Oxychinolinsulfat und Kaliumsulfat zerlegt, so ergibt sich daraus, dass bei der Einwirkung von Kaliumpyrosulfat auf Oxychinolin nur ein Gemisch von Oxychinolinsulfat

---

1) Chem.-Ztg. 1898, S. 616.

und Kaliumsulfat entsteht. Dies geht auch aus Analysen hervor, welche zeigen, dass dem Chinosol nicht die seiner vermeintlichen Formel entsprechende Zusammensetzung zukommt. Es erscheint daher nach Sonntag die Annahme gerechtfertigt, dass das Chinosol ein Gemenge darstellt, in welchem die beiden erwähnten Körper auch nicht einmal in molekularen Mengen enthalten sind. Auch die gelbe Farbe ist nicht dem Chinosol, sondern den Salzen des Oxychinolins eigenthümlich. Uebergiesst man nämlich die farblosen Nadeln des Oxychinolins mit verdünnter Schwefelsäure, so geht das Oxychinolin als Sulfat in Lösung. Diese Lösung aber ist intensiv gelb gefärbt, ebenso wie das Salz, welches beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt. Bei einer Analyse des Chinosols fand Sonntag 27,74 pCt. SO_3, 31,25 pCt. K_2SO_4 und 4,08 pCt. N. Diese Zusammensetzung dürfte weniger der oben angegebenen Formel als einem molekularen Gemisch aus $K_2SO_4 + 2\,(C_9H_6NOH)$ H_2SO_4 entsprechen. Die zur Prüfung des Chinosols empfohlene Methode durch Bestimmung des Gehaltes an Oxychinolin ist eine so unsichere, dass sie für die Entscheidung über die Zusammensetzung des Präparates nicht in Frage kommen kann. Das durch Fällen der wässerigen Lösung des Chinosols mit Natriumacetat erhaltene Oxychinolin zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 72° bis 73° und gibt sich daher als das Ortho-Oxychinolin zu erkennen. Es krystallisirt in farblosen Nadeln und zeigt die charakteristischen Reactionen dieses Körpers, welche mit denen des Chinosols vollkommen übereinstimmen. Wird eine Probe des o-Oxychinolins mit Wasser übergossen, dann ein Körnchen Kaliumpyrosulfat hinzugefügt, so entsteht bei gelindem Erwärmen eine gelbe Lösung. Wird diese Lösung concentrirt und darauf mit Alkohol versetzt, so wird ein gelbes Pulver (o-Oxychinolinsulfat + Kaliumsulfat) mit einem je nach dem Alkoholgehalt der Mischung grösseren oder geringeren Gehalte an Kaliumsulfat ausgefällt. Da wohl auf ähnliche Weise das Chinosol hergestellt wird, so ist auch eine wechselnde Zusammensetzung des Präparates leicht denkbar[1]).

Auch Brahms[2]) constatirte, dass das Chinosol aus einem Gemenge von o-Oxychinolinsulfat und Kaliumsulfat besteht[2]).

Ueber Condensationsproducte des Formaldehyds mit Chinaldin berichtete W. Koenigs[3]). Je nach den angewandten Mengenverhältnissen konnte er durch Erhitzen von Chinaldin mit Formaldehyd im geschlossenen Rohr ein Condensationsproduct des Chinaldins mit ein, zwei und drei Molekülen Formaldehyd erhalten. α-Chinolyläthanol $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ ist bereits als Chinaldinalkin von Methner beschrieben worden. Es krystallisirt aus Essigester in farblosen sechsseitigen Täfelchen vom Schmp. 104—105°. α-Chinolylpropandiol $C_9H_6N \cdot C_3H_5\,(NH)_2$ bildet farblose schöne

1) Mitth. aus dem kaiserl. Gesundheitsamt XV, 2.
2) Ztschr. f. physiol. Chem. XXVIII. Heft 5—6.
3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899. 32. 223.

Prismen, die bei 116—117° schmelzen. Es ist in Alkohol, Aceton, Chloroform leicht, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn sehr schwer löslich. Seine meisten Salze sind in Wasser leicht löslich. Das Nitrat $C_9H_6N \cdot C_3H_5(OH)_2 \cdot HNO_3$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nädelchen. α-Chinolylbutantriol $C_9H_6N \cdot C_4H_6(OH)_3$ bildet, aus Essigester und Benzol umkrystallisirt, bei 143° schmelzende Krystalle. Das salzsaure Salz desselben wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether zunächst harzig ausgeschieden, wird dann aber bald krystallinisch.

Thiochinanthren, Diese anthracenartige Schwefelverbindung des Chinolins: $NC_9H_5 <_{S}^{S}> H_5C_9N$ ist von Edinger[1]) anfänglich durch Einwirkenlassen von Chlorschwefel, neuerdings aber durch directe Einwirkung von 4 Th. Schwefelblüthe auf 1 Th. Chinolin gewonnen worden. Die Reactionsmasse zieht man mit Salzsäure (1 : 1) mehrmals aus, stumpft die vereinigten Filtrate bis zur schwachsauren Reaction ab, sammelt den gelben, reichlichen Niederschlag und krystallisirt ihn mehrfach aus Eisessig oder Xylol um; die erhaltenen prachtvollen Nadeln schmelzen bei 305° C. Merkwürdig ist der Umstand, dass durch die Einführung des elementaren Schwefels an Stelle von Wasserstoff das Chinolin seine Giftigkeit verliert; denn Thiochinanthren ist ein physiologisch völlig indifferenter, schwerlöslicher Körper. Einen ähnlichen Vorgang zeigt uns die Entgiftung des Kaliumcyanides durch Ueberführen desselben in Kaliumsulfocyanid.

Ueber Pyrazol aus Acetylen und Diazomethan berichtet H. v. Pechmann[2]). Die beiden Körper reagiren zwar äusserst langsam aber glatt miteinander, indem sie sich zu Pyrazol vereinigen.

$$\begin{matrix} CH \\ \vdots \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} N = \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> N = \begin{matrix} CH \cdot NH \\ \cdot\cdot \\ CH . CH \end{matrix} \!\!> N$$

Das Pyrazol krystallisirt aus Aether in farblosen Nadeln oder Prismen von eigenthümlichem Geruch, die bei 69—70° schmelzen. Es ist in Wasser mit neutraler Reaction löslich.

Unvereinbarkeit des Orthoforms mit Antipyrin. Von Marsault[3]). Gelegentlich einer Vorschrift zur Bereitung eines Pulvers aus gleichen Theilen Antipyrin, Orthoform und Dermatol machte Verf. die Beobachtung, dass sich beim Verreiben von Orthoform mit Antipyrin diese beiden Substanzen zunächst verflüssigen und in einen Brei von Pillenkonsistenz verwandeln, der nach einigen Stunden fest und trocken wird, sodass sich die Masse leicht pulvern lässt. Orthoform scheint sich als Methylester der Amidooxybenzoesäure analog den Phenolen und besonders der p- und m-Oxybenzoesäure mit dem Antipyrin zu einer Substanz zu ver-

1) Therap. Monatsh. 1898. 422.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1898, 31, 2950.
3) Rép. Pharm. 1899, S. 434; durch Chem. Rep. 1899, S. 316.

einigen, welche den von Patein und Dufan untersuchten Körpern aus Antipyrin und p- und m-Oxybenzoesäure ähnlich ist.

Vergleichende Reaktionen von Antipyrin, Pyramidon und verwandter Verbindungen und Schicksal des Pyramidons im Thierkörper. Von Paul Hoffmann. Verf. hat in dem Kobertschen Institut zu Rostock eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, um das Verhalten von Antipyrin, Tolypyrin, Amidoantipyrin und Pyramidon gegen Reagentien kennen zu lernen. Das Ergebniss der Untersuchungen ist in einer umfangreichen Tabelle niedergelegt, auf die hier nur verwiesen werden kann. Im Wesentlichen fand Verf., dass sich Antipyrin, und Tolypyrin einerseits und Amidoantipyrin und Pyramidon andererseits in ihren Reactionen ähnlich verhalten. Letztere Körper unterscheiden sich von einander dadurch, dass salpetrige Säure mit Amidoantipyrin eine Rothfärbung, mit Pyramidon aber eine Blaufärbung gibt, Bromwasser färbt ersteres violett, letzteres schwarz. Das Pyramidon ist auch als ein sehr empfindliches Reagens auf Blut zu verwenden, indem eine Mischung von Pyramidon und Wasserstoffsuperoxyd mit Blut eine violette Färbung gibt. Amidoantipyrin erzeugt in diesem Falle eine rothe Farbe mit einem Stich ins Blaue. Beim Passiren des Körpers von Menschen und Hunden wird das Pyramidon zersetzt, nur nach Eingabe von grossen Dosen war es im Urin nachzuweisen. Oft nimmt der Harn nach dem Einnehmen von Pyramidon eine röthliche Farbe an, was aber nicht immer der Fall ist.[1]).

Zur Synthese des Orexin. Während Paal und Busch das Orexin oder 3 (n) - Phenyldihydrochinazolin durch Reduction von o - Nitrobenzylformanilid erhielten, geht von Kulisch[2]) von 3 n - Phenyl - 4 - Ketochinazolin aus, welches beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure das Zinndoppelsalz des Orexins neben Phenyltetrahydrochinazolin abscheidet; etwas unverändertes Ketoderivat bleibt in der Mutterlauge gelöst. Die Reingewinnung des Orexin aus dem genannten Zinnsalze geschieht nach den Angaben von Paal und Busch. Das 3 (n) - Phenyl 4 - Ketochinazolin entsteht nach Kulisch beim langsamen Erhitzen molekularer Mengen von o - Amidobenzoësäure und Formanilid im Einschmelzrohre auf 120—130° C, (etwa 1 Stunde lang) als Hauptproduct. Die Ausbeute an Orexin beträgt nur 34 % der theoretisch berechneten Menge, daher ist vorstehende Synthese mehr von wissenschaftlichem Interesse.

Darstellung von Orexintannat. Eine wässerige Lösung von Orexinhydrochlorid wird mit einer wässerigen Tanninlösung bei einer Temperatur von 40—50° gemischt und die erhaltene Mischung durch Zusatz einer wässerigen Lösung von Natriumacetat bei derselben Temperatur gefällt, darauf wird filtrirt, gewaschen, gepresst und getrocknet. Das so erhaltene Orexintannat ist ein weisses oder schwach gelbliches Pulver, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Salz-

1) Arch. intern. de Pharmacodyn. et le Thér. 1899, S. 171.
2) Ztschr. d. allgem. Oesterr. Apoth.-Ver. 1899, 138.

säure. Durch Aetzalkalien oder Alkalicarbonate wird es nicht gelöst, diese Reagentien zersetzen es vielmehr, namentlich beim Erhitzen, unter Braunfärbung. Amer. Pat. 615307. Heinr. Reinhard, übertragen auf Kalle & Co., Biebrich [1]).

4. *Aetherische Oele und Riechstoffe.*

Die refractometrische Untersuchung ätherischer Oele regt C. Hartwich [2]) von Neuem an, indem er an der Hand von zahlreichen Beispielen darauf hinweist, dass die auf refraktometrischem Wege erlangten Resultate doch grösseren praktischen Werth beanspruchen dürfen, als man ihnen bisher scheinbar zugesprochen hat. Verf. fordert desshalb dazu auf, dieser Prüfungsmethode, wo ein geeignetes Instrument dazu zur Verfügung steht, in Zukunft dieselbe Aufmerksamkeit zuzuwenden, wie der Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Drehungsvermögens. Er bemerkt dabei, dass sich für diese Untersuchungen an Stelle des theuren Pulfrich'schen Instrumentes auch das billigere Abbe'sche Refractometer verwenden lässt, welches die Bestimmung des Berechnungsexponenten von 1,3 bis 1,7 gestattet, was nach seinen Versuchen völlig für ätherische Oele ausreicht. Es liegt natürlich auf der Hand, dass die Brechung bei jedem Oele ebenso innerhalb gewisser Grenzen schwanken wird, wie das specifische Gewicht und die Drehung, da die ätherischen Oele fast alle Gemenge von nicht constanter quantitativer Zusammensetzung sind und der Brechungsindex des ganzen Oeles sich aus den Indices der einzelnen Bestandtheile ergibt. Die Grenzen, innerhalb welcher der Index für jedes Oel schwankt, sind daher nur im Laufe der Zeit durch eine möglichst grosse Anzahl von Bestimmungen zu ermitteln. Die Verhältnisse sind genau dieselben, wie beim specifischen Gewicht und bei der Polarisation, wo wir wenigstens für die wichtigsten Oele die zulässigen Grenzen durch eine grosse Anzahl seit Jahren ausgeführter Bestimmungen kennen. Wenn man überhaupt Werth darauf legen will, so spricht nach des Verf. Erfahrungen zu Gunsten der refractometrischen Untersuchung, dass dieselbe, wenn man einmal mit dem Apparat sich eingearbeitet hat, weniger Zeit in Anspruch nimmt, wie die Prüfung im Polarisations-Apparat und die Bestimmung des specifischen Gewichtes, womit indessen der Verfasser nicht vorschlagen will, sie an Stelle der letztgenannten zu setzen, sie soll nur neben ihnen ausgeführt werden.

Natriumsalicylat zur Prüfung ätherischer Oele. Die hervorragende Lösungsfähigkeit von concentrirten Natriumsalicylatlösungen für verschiedene Körper hat Duyk [3]) zur Prüfung und Analyse

1) Durch Chem.-Ztg. 1898, S. 1093. 2) Apoth.-Ztg. 1899, 78.
2) Bull. de la Soc. roy. de Pharm, de Brux. 43, 225, d. Pharm. Journ. 1899, No. 1526.

ätherischer Oele herangezogen, indem er mittelst einer solchen Lösung (1 + 1, spec. Gew. 1,14) verschiedene wichtige Bestandtheile der Oele abschied. Dieselbe bildet mit einer Anzahl Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Phenolen klare Lösungen, aus denen die betreffenden Körper durch Verdünnen mit Wasser wieder ausgeschieden werden. So konnten Eugenol, Geraniol, Linalool, Borneol, Benzaldehyd, Carvol, Citral, Carvon, Zimmtaldehyd und Citronellon aus den entsprechenden Oelen leicht abgeschieden und näher untersucht werden. Ester und Terpene dagegen sind in Natriumsalicylat unlöslich. Sanatol, Anethol, Safrol, Apiol, Cineol und Kampher lösen sich nur theilweise darin. Zum Zwecke der analytischen Untersuchung der Oele mischt man am besten 1 ccm (oder ein bekanntes Volumen) desselben in einer bekannten in $^1/_{20}$ ccm getheilten Bürette mit dem dreifachen Volumen Natriumsalicylatlösung, schüttelt tüchtig um und überlässt der Ruhe. Dann lässt man die klare untere Schicht ablaufen, fügt nochmals Natriumsalicylatlösung zu und wiederholt das Verfahren. Das Volumen der unlöslichen Bestandtheile (Ester und Terpene) kann dann direct abgelesen werden, während die löslichen Bestandtheile aus ihren Lösungen abgeschieden und näher bestimmt werden.

Ueber diese Anwendung von Natriumsalicylat zur Prüfung ätherischer Oele äusserten sich Schimmel & Co.[1]) dahin: Der Vorschlag, das beschriebene Verfahren zur Darstellung der sauerstoffhaltigen Derivate der Oele zu benutzen, dürfte wegen der grossen Kosten, sowie der ungenügenden Reinheit der erhaltenen Producte technisch nicht ausführbar sein. Denn wenn auch die Kohlenwasserstoffe in der reinen Salicylatlösung so gut wie unlöslich sind, so werden sie in viel höherem Maasse aufgenommen, wenn die Lösung bereits sauerstoffhaltige Körper in Auflösung enthält. Das interessanteste Ergebniss dieser Arbeit ist die Feststellung, dass die Alkohole ganz bedeutend leichter löslich sind als die zugehörigen Ester. Ein Beispiel hierfür bietet das Bergamottöl, das bei der directen Behandlung 12 % an die Salicylatlösung abgab. Nach der Verseifung wurden jedoch 35 % aufgenommen. Die Differenz 23 repräsentirt das als Linalylacetat im Oele enthaltene Linalool. Die Verseifung hatte 31,5 % Linalyl-Acetat im Oele ergeben, entsprechend 24,75 % Linalool. „Wenn wir auch nicht ganz die Hoffnung theilen, sagt schliesslich die Leipziger Firma, die Duyk in Bezug auf die praktische Verwendbarkeit des Natriumsalicylatverfahrens hegt, so glauben wir doch, dass es in speciellen Fällen, sowie bei der wissenschaftlichen Untersuchung der ätherischen Oele gute Dienste leisten kann".

Zur Prüfung von Oleum Bergamottae, besonders auf Terpentinöl und Lemonöl oder eine Mischung von beiden, bedient man sich nach Soldaini und Berté[2]) am besten der langsamen, fractio-

1) Schimmel u. Co., Bericht 1899, Oct.
2) Boll. chim. Farm. 1898. 577; d. Chem.-Ztg. 1898.

nirten Destillation unter vermindertem Drucke (20—30 mm). Bei der vergleichenden Untersuchung der Destillate ergab sich, dass wahrscheinlich bei reinem Bergamottöle die positive Drehung des Destillates stufenweise abnimmt und schon negativ wird, wenn die Hälfte des Oeles abdestillirt ist. Bei dem mit 2 % Terpentinöl verfälschten Oele hat der erste Theil des Destillates (5 ccm) ein viel niedrigeres Drehungsvermögen; das Drehungsvermögen des zweiten Theiles ist fast gleich bei reinem, wie bei verfälschtem Oele. Bemerkenswerth ist aber, dass es höher wird im Verhältniss zu dem des ersten Theiles. Die Ergebnisse der angestellten Versuche waren folgende:

	Drehungsvermögen		
	des Oeles	des Rückstandes	des Destillates
1. Reines Oel bei 14° C.	+ 14° 50′	— 0° 56′	+ 41° 20′
2. Mit 5 % Terpentinöl verfälscht bei 14° C.	+ 12° 36′	— 0°	+ 35° 28′
3. Mit 2,5 % Terpentinöl und 2,5 % Lemonöl verfälscht, bei 13,5° C.	+ 14° 55′	+ 2° 40′	+ 40° 20′
4. Mit 5 % Lemonöl verfälscht bei 14° C.	+ 17° 11′	+ 3° 20′	+ 42° 28′

Unter solchen Bedingungen wäre die Anwesenheit des Terpentinöles durch den niedrigeren Siedepunkt des Oeles und das niedrigere Drehungsvermögen des Destillates, und die Anwesenheit des Lemonöles durch das positive Drehungsvermögen des Rückstandes angedeutet.

Die Werthbestimmung des Citronenöles stützt sich nach den bisher über dessen wesentliche Bestandtheile bekannt gewordenen Thatsachen hauptsächlich auf den Gehalt des Oeles an den beiden Aldehyden Citral und Citronellal, welche beide etwa 8 % des Oeles ausmachen. Zur quantitativen Abscheidung derselben sind zwar schon viele Methoden versucht worden, bisher jedoch nur mit zweifelhaftem Erfolge. Nun liegt ein neues Verfahren vor, welches auf der Ueberführung der Aldehyde in die Oxime beruht und nach J. Walther [1]) recht zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Derselbe fand nämlich, dass Hydroxylaminhydrochlorid mit Natr. bicarb. in einem indifferenten Medium (Alkohol, Terpentinöl) längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt werden kann, ohne dass ein Verlust an Hydroxylamin eintritt. Er stellte sich also eine alkoholische Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (1 : 20 in 80 %igem Alkohol) von bestimmtem, durch Titration festgestelltem Gehalt dar. Ein bestimmtes Quantum dieser concentrirten Lösung versetzte er mit einer ebenso bekannten Menge Citronenöles in (aldehydfreiem!) Alkohol bis zur klaren Mischung, fügte 0,5 bis 1,0 grm doppelt kohlensaures Natron zu und erhitzte das Gemisch in einem geräumigen (ca. 150 cc.), langhalsigen Kolben ³/₄ Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zum Sieden. Nach

1) Pharm. Centralh. 1899, 621.

völligem Erkalten wird das Reactionsproduct in einen Messkolben von 250 ccm Inhalt gebracht unter Nachspülen von Destillationskolben und Kühlrohr mit destillirtem Wasser. Nachdem unter kräftigem Durchschütteln die wässerige Schicht auf 250 cc gebracht worden ist, werden 25 cc hiervon herauspipettirt. Zur Zurückbestimmung unverbrauchten Hydroxylamins wird zu selbigem 1 Tropfen Methylorange und hiernach verdünnte Salzsäure aus einer Bürette bis zu eben eintretender Rosafärbung gegeben (nicht mehr!) Weiterhin wird mit $^1/_{10}$ Natronlauge die Rosafärbung zurücktitrirt, Phenolphtaleïn zugesetzt und auf Rosafärbung des Phenolphtaleïns titrirt. Die nach dem Phenolphtaleïnzusatz verbrauchten Kubiccentimeter $^1/_{10}$-Normallauge werden multiplicirt mit 10 und subtrahirt von den Kubiccentimetern Lauge, welche der in Arbeit genommenen Hydroxylaminlösung entsprechen. Die Differenz, multiplicirt mit 0,0152 resp. 0,0154 ergibt die gefundene Menge Aldehyd; berechnet auf Citral $C_{10}H_{16}O$ resp. Citronellal $C_{10}H_{18}O$. Der procentische Gehalt an diesen Aldehyden lässt sich leicht berechnen nach folgender Gleichung:

$$C = \frac{1,52 \times a}{g} \quad \text{oder} \quad \frac{1,54 \times a}{g}$$

wobei durch C der Gehalt an Citral oder Citronellal in Procenten, a = verbrauchte Kubiccentimeter $^1/_{10}$-Normallauge und g = Gewicht des in Arbeit genommenen Oeles.

Citronenöl. Bei diesem Artikel sagen Schimmel & Co.[1]): „Sehr bedenklich für die Zukunft des Handels in Citronenöl ist die bedauernswerthe Thatsache, dass die Zahl der Fabriken, in denen extrastarke Essenz bereitet wird, sich von Jahr zu Jahr vergrössert und dass in Folge dessen statt reinen Citronenöles, mehr und mehr durch „Citren“ in allen Verhältnissen verfälschte Essenz nach dem Auslande verschifft wird. Es wäre dringend zu wünschen, dass für diese Verfälschung ein Nachweis gefunden würde, um die immer frecher auftretenden Fälscher zu entlarven. Auf diese Schwierigkeiten haben wir bereits in früheren Berichten hingewiesen“.

Eine Verfälschung des Citronenöles mit Stearin, welche sich durch Trübung des Oeles zuerst kenntlich macht, wurde unlängst durch G. Boswigi[2]) beobachtet. Stearin löst sich in der Kälte bis zu 8 % im Citronenöl, ohne dessen specifisches Gewicht wesentlich zu ändern. Am sichersten weist man eine solche Verfälschung durch Verseifung und regelrechte Analyse der erhaltenen Kalisalze nach.

Citronenöl, terpenfrei. Mit dem Worte „terpenfrei“ wird nach Haensel[3]) scheinbar ein arger Missbrauch getrieben, was Verf. bei der Prüfung eines sogenannten terpenfreien Citronenöles im

1) Schimmel u. Co. Bericht f. 1899, Oct.
2) Chem. and Drugg. 1899. No. 1031.
3) Haensel's Bericht Oct. 1899.

Polarisationsapparate feststellte, der bei diesem Oel eine Drehung von + 39,05° zeigte. Die Drehung eines reinen terpenfreien Citronenöles beträgt dagegen nur — 7,65 bis 8°.

Im englischen Handel kommen gegenwärtig ätherische Oele unter dem Namen *„terpenfreies Citronen- und Orangenöl“* vor, welche zum grossen Theile diesen Namen nicht verdienen. Von 13 Proben von angeblichem Citronenöl ohne Terpene, welche Idris[1]) untersuchte, waren nur drei wirklich terpenfreie, aus Citronenöl dargestellte Producte; eine andere echte Probe enthielt geringe Mengen Terpen. Vier Proben waren gewöhnliches Citronenöl, denen etwas Citral zugesetzt war. Bei allen übrigen handelte es sich um Kompositionen, in welchen das citralhaltige Oel von Andropogon citratus (Lemon grass oil, Verbena oil, indisches Melissenöl) zur Verwendung gekommen war. Von vier sogen. terpenfreien Orangenölen enthielten zwei beträchtliche Mengen Terpene.

Süsses Pomeranzenöl. Ueber das Oel der Tangerine-Orange berichtete J. Parry[2]). Es unterscheidet sich deutlich von den gewöhnlichen Oelen aus süssen und bitteren Orangen; eine unzweifelhaft reine Probe desselben besass das spec. Gewicht $d_{15,5^0} = 0,8589$ und das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = + 70^0 47'$. Diese Werthe stimmen ziemlich überein mit den für Mandarinenöl ($d_{15^0} = 0,854$ bis 0,858; $(\alpha)_D = + 65^0$ bis $+ 75^0$) ermittelten, Wenn das Oel stark abgekühlt wird, scheiden sich geringe Mengen feiner gelber Krystallnadeln aus, die trotz Umkrystallisirens aus verdünntem Alkohol gelb bleiben und bei etwa 70° schmelzen. — Wahrscheinlich handelt es sich um einen dem Limettin aus Limetteöl ähnlichen Körper.

Pomeranzenöl aus unreifen Früchten, terpenfrei. Dieses neue Oel zeigt folgende Konstanten: Spec. Gew. bei 15° C. 0,9106; Polarisation bei 20° C. (100 mm) + 6,29; Refractometerzahl (Zeiss-Wollny) 20° C., Na-Licht 75,3; Brechungsindex 20° C. Na-Licht 1,4756[3]).

Im *ätherischen Oel der Orangenblüthen* haben E. und H. Erdmann Anthranilsäuremethylester 1.2 $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOCH_3\\NH_2\end{matrix}\right.$ gefunden. Der Ester, der jedenfalls die blaue Fluorescenz des Neroliöles bedingt und den Geruch desselben wesentlich beeinflusst, lässt sich in bekannter Weise durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die methylalkoholische Lösung der Anthranilsäure gewinnen. Er krystallisirt in grossen, bereits bei 24,5° schmelzenden Krystallen, siedet unter 17 mm Druck bei 127, riecht sehr angenehm und löst sich leicht in Alkohol und Aether, auch ziemlich leicht in Wasser. H. Wahlbaum[5]) bemerkt zu der Mittheilung Erdmann's, dass er bereits im Jahre 1894 das Vorkommen des

1) Pharm. Journ. 1899, S. 103.
2) Bericht von Schimmel u. Co. 1899, April,
3) Ber. von Heinr. Haensel, 1899 October.
4) Ber. d. d. chem. Ges. 1899. 1213. 5) ebenda 1512.

Anthranilsäuremethylesters im Neroliöl ermittelt, und hierüber eine Notiz in dem Bericht der Firma Schimmel & Co. gebracht habe. Auch in anderen Blüthenölen findet sich Anthranilsäuremethylester.

Orangenblüthenöl. Nach Mittheilung des Fabrikanten Jean Gras in Cannes, ist der Oelgehalt der Blüthen bei Beginn der Pflücke am geringsten, und er erfährt mit dem Fortschreiten der Ernte eine bedeutende Steigerung. Nach Angabe des oben genannten Fabrikanten schwankt die Ausbeute an Orangenblüthenöl im Jahre 1899 von 0,08 bis 0,119 %. Die Ausbeute ist erzielt auf Grund der Destillation von 1 Th. Blüthen mit 1 Th. Wasser, ohne Cohobation des Wassers, wie allgemein üblich. Die optische Drehung schwankte bei den einzelnen Proben zwischen + 3° 22′ und + 5° 24′ bei 20°, das specifische Gewicht zwischen 0,873 und 0,877 bei 15°, die Verseifungszahl zwischen 35,3 und 44,8. Alle Oele waren in 1½ Volumen 80%igen Alkohols und mehr löslich [1]).

Neroliöl ist rechtsdrehend (beobachtet wurden meist Ablenkungen zwischen + 3° und + 4°). Das Drehungsvermögen liefert also einen Anhalt bei der Beurtheilung der Reinheit eines Neroliöles, da Zusatz von Citronen-, Pomeranzen- oder Bergamottöl es erhöhen, von Petitgrain- oder Linaloeöl es vermindern würde. Auch der Estergehalt kann als Kriterium für Reinheit gelten, denn derselbe schwankt im Neroliöl zwischen 10—20%, im Petitgrainöl zwischen 50—70 % [2]).

Neroliöl und Petitgrainöl wurden von Charabot u. Pillet [3]) im Hinblick auf den Umstand untersucht, dass das Petitgrainöl die häufigste Verfälschung des Neroliöls ist. Von beiden Oelen haben die Verff. authentische Proben untersucht. Alle untersuchten Oele wurden von den Verff. selbst in Cannes destillirt. Das spec. Gewicht ist bei Neroliöl bei 15° 0,872—0,876, bei Petitgrain-Oel 0,891—0,894. Petitgrainöl ist linksdrehend, Neroliöl rechtsdrehend. Im Petitgrainöl ist der alkoholische Antheil wahrscheinlich weit reichlicher, als im Neroliöle, im Petitgrainöle ist der Terpengehalt weit schwächer. Das Drehungsvermögen gibt also werthvolle Anzeigen über den Reinheitsgrad eines Neroliöls, da Zusätze von Citronen-, Orangen-, Bergamottöl die Rotation erhöhen, Petitgrain- und Linaloëöl dieselbe erniedrigen. Der Gehalt des Neroliöls an Aethern schwankt zwischen 10 und 20 % und derjenige des Petitgrainöls zwischen 50 und 70 %. Bekanntlich enthält Bergamottöl ca. 38 % Aether. Seine Anwesenheit im Neroliöle wird also angezeigt sein, sowohl durch seine Erhöhung des Drehungsvermögens, als auch durch eine Vermehrung des Gehaltes an Aether.

Limetteöl (*Oil of limes*) wird bekanntlich in zwei Qualitäten

---

1) Bericht von Schimmel u. Co. 1899, October.
2) Ber. von Schimmel u. Co. 1899, April.
3) Chem.-Ztg. 1898, No. 99, u. Bull. Soc. chim. 1898, 859.



aus Westindien eingeführt — Oil of limes distilled und Oil of limes handpressed. Zur Charakterisirung der beiden Arten von terpenfreiem Limetteöl werden von Haensel[1]) die folgenden Zahlen angegeben:

	Terpenfreies Limetteöl aus destillirtem Oel	Terpenfreies Limetteöl aus handgepresstem Oel
Specifisches Gewicht bei 15° C.	0,9164	0,8905
Polarisation 100 mm-Rohr . .	+ 1,1	— 8,4
Refractometerzahl bei 20° C. .	92,5	92,4.

Ueber die Bestandtheile des Petitgrainöles von Eug. Charabot und L. Pillet[2]). Das aus den Blättern und jungen Trieben der Citrus Bigaradia unter strengstem Ausschluss der Orangen hergestellte ätherische Oel zeigte bei 15° ein Drehungsvermögen von — 5,34° und enthielt 61 % Ester. Es wurde durch die theoretische Menge alkoholischen Kalis verseift und das Verseifungsproduct, das ein Drehungsvermögen von — 9,15° besass — die Vergrösserung des Drehungsvermögens erklärt sich durch die Thatsache, dass das in dem Petitgrainöl enthaltene Linalolacetat weniger stark linksdrehend ist, als das Linalol selbst — der fractionirten Destillation unterworfen. Aus der sehr geringen, vor 185° siedenden Fraction liess sich eine Substanz mit bestimmtem Siedepunkt nicht isoliren. Diese Fraction besass immer noch ein bedeutendes Drehungsvermögen nach links, was beweist, dass das französische Petitgrainöl keine beträchtlichen Mengen Limonen enthält. Die Verff. haben dagegen dieses Terpen, das nach Tiemann und Semmler ein Bestandtheil des Petitgrainöls sein soll, in Oelen amerikanischen Ursprungs nachgewiesen, was die von dem französischem Oel abweichenden physikalischen Constanten jener Oele erklärt. Dieser Limonengehalt der amerikanischen Oele stammt aus den Orangen, die man bei der Destillation des Oeles nicht entfernt hatte und deren Oel beträchtliche Mengen Limonen enthält. Alle Fractionen vor 197° enthielten bedeutende Mengen Linalol, die zwischen 197 bis 200° siedende Fraction bestand aus fast reinem Linalol und die höher liegenden Fractionen aus Mischungen von Linalol mit Geraniol. Das aus dem Oel isolirte reine Linalol siedet nach den Angaben der Verff. unter 760 mm Druck bei 197—198° und besitzt bei 15° ein spec. Gew. von 0,8699. Sein spec. Drehungsvermögen ist $\alpha[D] = -15,72°$, sein Refractionswerth $n[D] = 1,4612$. Das Geraniol ist ebenfalls identificirt worden. Beide Körper sind als Acetate im Oel vorhanden. Das aus den Blättern destillirte Petitgrainöl enthält nach der Verseifung 70—75 % l-Linalol und 10—15 % Geraniol. Der bei der fractionirten Destillation verbleibende Rückstand enthielt eine aus Petroläther krystallisirende, feste Substanz und eine Flüssigkeit, welche die Wallachsche Reaction der Sesquiterpene zeigte.

Citral. Der Bedarf in diesem Präparat ist nach Schimmel

1) Haensel's Bericht 1898, 4.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 74—77.

u. Co.[1]) ein sehr bedeutender geworden. Es dient in der Hauptsache als Verstärkungsmittel für Zitronenöl. Natürliches Zitronenöl enthält im Durchschnitt 7½ % Citral. Giebt man beispielsweise zu 925 g Zitronenöl 75 g Citral, so erhält man 1 kg einer Mischung, die doppelt so stark ist, als normales Zitronenöl u. s. f. Zitronenöl als Basis zu nehmen, ist insofern zu empfehlen, als dem Citral dadurch ein frischeres Aroma verliehen wird. Besonders anzurathen sind derartige Mischungen für Limonadensyrupe, weil man davon ein entsprechend geringes Quantum braucht und infolgedessen leichter klare und klar bleibende Syrupe erhält. Von einem in obigem Verhältnis angefertigten Gemisch würden beispielsweise 20—25 g genügen, um 100 kg Zitronensäure zu aromatisiren, bei dem doppelten Citralzusatz 10—15 g pro 100 kg u. s. f. Diese practischen Vortheile sind so in die Augen springend, dass es weiterer Empfehlungen nicht bedarf.

Ueber die isomeren Aldehyde des Lemongrasöles; von L. Bouveault[2]). In Gemeinschaft mit Barbier hatte der Verf. bei der Einwirkung von Semicarbazid auf Lemongrasöl 3 Semicarbazone: F.-P. 171, 135 und 164° (letzteres nur in minimaler Menge) erhalten und daraus geschlossen, dass im Lemongrasöl wenigstens 2 isomere Aldehyde enthalten seien, die sich entweder durch den Ort der doppelten Bindung oder durch Stereoisomerie der Aethylengruppe — $C(CH_3) = CH — CHO$ von einander unterscheiden. Sie bezeichneten die beiden Isomeren mit „beständiges“ und „unbeständiges“ Citral. Tiemann bestritt zuerst die Existenz zweier isomerer Citrale und erklärte die beiden verschiedenen Semicarbazone durch Stereoisomerie des Stickstoffs, gab sie aber später zu und zwar in stereoisomerem Sinne, die beiden Citrale mit a und b bezeichnend. Zugleich erklärte er das Semicarbazid vom F.-P. 135° für ein Gemisch der beiden anderen vom F.-P. 171 und 164°. Verf. hat sich mit dieser Frage von neuem beschäftigt und sich davon überzeugt, dass in dem Semicarbazon vom F.-P. 135° thatsächlich ein Gemisch vorliegt. Er erhielt, je nachdem, ob er das Semicarbazid in einem neutralen, essigsauren oder salzsauren Medium auf reines Citral einwirken liess, die beiden isomeren vom F.-P. 171 und 164° in verschiedenem Mengenverhältniss und zwar entstand das Semikarbazon vom F.-P. 171° in grösserer Menge, zu 40—45 %, nur im neutralen Medium, es trat in essigsaurer Lösung schon bedeutend gegen das Isomere vom F.-P. 164° zurück und verschwand in Gegenwart freier HCl zu Gunsten des letzteren fast ganz. Ausserdem aber war das gegenseitige Mengenverhältnis der beiden Isomeren im Gemisch von der Herkunft der verschiedenen Citralproben abhängig. Wäre das Citral ein einziges chemisches Individuum und die Isomerie der Semicarbazone nur durch die Stereoisomerie des Stickstoffs bei dingt, so würde die letztgenannte Thatsache unmöglich sein. Verf. folgert von neuem hieraus, dass im Lemongrassöl 2 isomere Citrale

1) Ber. von Schimmel u. Co., Oct. 1899.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 419/23.

vorhanden sein müssen, von denen das „unbeständige“ ein Semicarbazon vom F.-P. 171°, das „beständige“ ein solches vom F.-P. 164° bildet.

Später liess Verf.[1]) die Bezeichnung „unbeständiges“ und „beständiges“ Citral für die beiden Isomeren des Lemongrasöles fallen und nennt in Uebereinstimmung mit Tiemann ersteres „Citral b“ und letzteres „Citral a“. Letzteres überwiegt im Lemongrassöl. Das Semicarbazon vom F.-P. 171°, welches dem Citral b entspricht, geht bekanntlich durch den Einfluss von Mineralsäuren in ein Gemisch der beiden isomeren Aldehyde über, das Semicarbazon vom F.-P. 164° hingegen liefert bei der gleichen Behandlung nur geringe Mengen von Cymol, aber gar keinen Aldehyd. Es wandelt sich jedoch durch Alkalien z. T. in das Citral b um. Verf. behandelt alsdann eingehend die Frage nach der Natur der Isomerie der beiden Citrale und kommt dabei zu dem Schluss, dass höchstwahrscheinlich hier eine rein chemische, durch die Wanderung einer doppelten Bindung hervorgerufene Isomerie vorliegt. Es wäre demnach den beiden Citralen nicht folgende Formel: $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CHO$ gemeinsam und die Isomerie nicht durch Stereoisomerie der Aethylengruppe zu erklären, sondern die oben genannte Formel käme nur dem Citral a zu, während das Citral b durch die folgende: $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH:C(CH_3).CH_2.CHO$ seinen Ausdruck fände.

. *Ueber ein Polymeres des Citrals;* von H. Labbé[2]). Citral lässt sich in Gegenwart starker Alkalien wegen der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit der Alkalien den Körper polymerisiren, nicht mit Aceton zu Pseudoionon condensiren. Diese Thatsache wurde zuerst von F. Tiemann beobachtet, der auch ein Polymeres des Citrals als gelbbraunes, dickflüssiges, nicht krystallisirbares Oel beschrieb. Verf., der die Condensation des Citrals in einem alkalischen Medium versuchte, constatirte, als er 100 cc einer 1 %igen alkoholischen Kalilauge tropfenweise zu 10 g Citral hinzusetzte, eine Temperatursteigerung von 7—8° und völliges Verschwinden des Citralgeruches. Er erhielt beim Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser und Extraction mit Aether ein gelbbraunes Oel von schwachem, charakteristischem Geruch. Nachdem es einen Monat im Vacuum und ein ganzes Jahr im Exsiccator über H_2SO_4 gestanden hatte, begann es fest zu werden und konnte durch Ligroïn aus seiner Benzollösung als gelblich-weisses, geruchloses Pulver erhalten werden, das nach weiterer Reinigung bei 81—82° schmolz und ein einheitliches Polymeres des Citrals von der Formel $(C_{10}H_{16}O)_n$ vorstellt.

Condensation des Citrals mit Cyanessigsäure; von A. Verley[3]). Bekanntlich condensiren sich die Aldehyde mit Cyanessigsäure zu substituirten Cyanacrylsäuren, die durch CO_2-Verlust in die ent-

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 423/27.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 407/408.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 413/14.

sprechenden Nitrile übergehen. Das gleiche Verhalten zeigt auch das Citral, wenn man die Condensation bei Gegenwart eines tertiären Amins, z. B. Pyridin, ausführt. Es entstand durch Einwirkung von 65 g Cyanessigsäure auf 100 g Citral und 52 g Pyridin bei ca. 100° ein Oel, dass bei der Destillation unter 25 mm Druck zum grössten Theil zwischen 150 und 170° überging. Durch Rectification liess sich ein Product vom Siedepunkt 152—155° gewinnen, das sich jedoch bei weiterem Fractioniren mehr und mehr polymerisirte. Dieses Oel ist das Citrylidenacetonitril $C_{12}H_{17}N$. Es besitzt einen eigenartigen, an Pseudoionon erinnernden Geruch. Die Einwirkung verdünnter Säuren führt nicht zu einem dem Ionon entsprechenden, cyklischen Derivat; conc. Säuren verharzen das Nitril bereits in der Kälte.

Condensation des Citrals mit Malonsäure; von A. Verley [1]). Citral condensirt sich in analoger Weise, wie mit Cyanessigsäure, auch mit Malonsäure und zwar entstehen bei dieser Reaction gleichzeitig Citrylidenessigsäure und Citrylidenmalonsäure. Letztere scheidet sich beim Waschen der in Aether aufgenommenen Reactionsmasse mit verdünnter H_2SO_4 (zur Entfernung des Pyridins) als unlösliche Krystallmasse aus; erstere eine im Vacuum unter theilweiser Verharzung bei 170° siedende Flüssigkeit, bleibt in Lösung. Die Krystalle der Citrylidenmalonsäure $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3).CH.CH:C(COOH)_2$ schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus schwach angesäuertem Wasser bei 191°; sie sind unlöslich in Aether, Petroläther, ziemlich löslich in heissem Wasser und Alkohol. Gegen H_2SO_4 und conc. Kalilauge sind sie sehr beständig und gehen erst oberhalb ihres Schmelzpunktes unter CO_2-Verlust in Citrylidenessigsäure über. Die gleichzeitige Bildung der beiden Condensationsproducte ist nicht etwa so zu verstehen, dass anfangs nur Citrylidenmalonsäure entsteht, die sich dann in CO_2 und Citrylidenessigsäure zersetzt. Letztere bildet sich vielmehr durch directe Condensation des Citrals mit der aus Malonsäure entstehenden Essigsäure. Daher steigt die Ausbeute an Citrylidenmalonsäure ganz bedeutend, wenn man, der Zersetzung der Malonsäure entgegenarbeitend, die Condensation im Autoklaven vornimmt. Infolge ihrer absoluten Unlöslichkeit in Aether und ihres ausserordentlichen Krystallisationsvermögens eignet sich die Citrylidenmalonsäure besonders gut zur Charakterisirung des Citrals. Das Condensationsproduct des Citrals mit Malonsäuremonoäthylester ist ein unter 24 mm Druck bei 160—162° übergehendes Oel von folgender Zusammensetzung: $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH:CH.COOC_2H_5$. Durch verdünnte H_2SO_4 wird der Ester verseift, geht aber dabei nicht in eine isomere cyklische Verbindung über. Bei der Condensation des Citrals mit Acetylessigsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2.COOH$ entsteht unter CO_2-Entwicklung Pseudoionon. Zur Entscheidung der Frage, ob das Citral ein einziges chemisches Individium oder ein Gemisch zweier Isomere sei, hat Verf. eine Reihe von Versuchen unternommen, deren Resultate zu

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 414/418.

Gunsten der ersteren Auffassung sprechen. Zur Charakterisirung des Citrals diente in allen Fällen die Citrylidenmalonsäure.

Lemongrasöl. Nach Angabe von W. Stiehl soll im Lemongrasöl nicht nur Citral vorkommen, sondern es sollen sich darin drei structurisomere Aldehyde von der Formel $C_{10}H_{16}O$, nämlich Citriodoraldehyd, Citral und Allolemonal vorfinden. Die ausführlichen Untersuchungen, die F. Tiemann[1]) durchgeführt, bezw. veranlasst hat, stellen aber unzweifelhaft fest, dass im Lemongrassöl nur ein Aldehyd der Formel $C_{10}H_{16}O$ vorkommt, das Citral von der Structur

$$(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\cdot}{C}}:CH\cdot COH.$$

Der Gehalt des Lemongrasöles an Citral schwankt zwischen 73 bis 82 %. Ausserdem enthält dasselbe durchschnittlich 2 % Methylheptenol (1, 2 – 3 %), geringe Mengen (oft auch frei davon) Citronellal und etwa 5—6 % Kohlenwasserstoffe, ferner Terpenalkohole, sowie Ester derselben in kleinen Mengen; unter den Kohlenwasserstoffen befinden sich ausser Limonen bezw. Dipenten besonders Sesquiterpene.

Ueber das Lemongrasöl; von H. Labbé[2]). Zur Prüfung der Angabe F. Tiemanns, dass das Lemongrasöl nur einen einzigen Aldehyd, das Citral, enthält, was mit den Beobachtungen des Verf. nicht übereinstimmt, hat dieser das Oel einer neuen Analyse unterworfen. Er behandelte das Oel nach seinem Trennungsverfahren für Citral und Citronellal (siehe folgende Seite) und erhielt 84 bis 85 % Aldehyd, der aber nicht reines Citral war, sondern 7 bis 8 % Citronellal enthielt. Der Theil des Oeles, der mit Bisulfit keine Verbindung eingegangen war, enthielt etwas Geraniol, dessen Anwesenheit im Lemongrasöl Tiemann bereits erwähnt hatte, und zwar in einer Menge von ca. 4 % des Oeles. Ausserdem fand sich darin zu 3—4 % des Oeles eine zwischen 170—180° destillirende Substanz, welche den Geruch und die Eigenschaften des Methylheptenons besass.

Ferner fand Verf.[3]) im Lemongrasöl eine bei höherer Temperatur siedende, zu etwa 8—9 % im Oel enthaltene, bisher nicht weiter untersuchte Substanz. Aus dieser, in der Kälte erstarrenden sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder verflüssigenden Substanz von angenehm süsslichem, an Geranioläther erinnerndem Geruch, erhielt Verf. bei der Verseifung einen Alkohol der Terpenreihe (wahrscheinlich Geraniol) einerseits und eine Reihe von Fettsäuren andererseits, welch' letztere er durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze, so gut es ging, trennte. Die wasserlöslichen Salze bestanden aller Wahrscheinlichkeit nach vorwiegend aus kaprinsaurem Salz. Demnach besteht die 8—9 % des Lemongrasöles betragende Substanz wahrscheinlich aus den Kapron- und Kaprinsäureestern des Geraniols.

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1899, 32, 827—30.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 77—79.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 159—160.

Ueber Lemongrasöl und Citronellöl; von J. Flatau[1]). Ziegler hatte bei der Einwirkung des Semicarbazids auf den aldehydartigen Antheil des Lemongrasöles (Citral) mehrere Semicarbazone erhalten und daraus geschlossen, dass dieses Oel mehrere Isomere des Citrals enthalte. Die Untersuchungen des Verf. ergaben nun, dass reines, unter 22 mm Druck bei 119—121° siedendes Citral, dargestellt nach den Angaben Semmlers durch Oxydation von reinem Geraniol, ebenfalls ein Gemenge von isomeren Semicarbazonen (F. P. 140—155°) liefert, so dass sich Verf. der Ansicht Zieglers nicht anschliessen kann. — Im Citronellöl fand Verf. 25—30 % Citronellal und 2—5 % Citral.

Ueber die Säuren des Geraniumöles. Um die in dem Geraniumöl enthaltenen Säuren zu ermitteln, haben Flatau und Labbé[2]) indisches Geraniumöl zunächst mit einer passenden Menge 5 %iger alkoholischer Kalilauge 1 Stunde am Rückflusskühler erhitzt, den nach dem Abdestilliren des Alkohols im Vacuum verbleibenden Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Man erhält so eine aufschwimmende, ölige Schicht, die nach dem Trocknen im Vacuum destillirt wird. Durch wiederholtes Fractioniren wurden nachfolgende zwei Antheile erhalten: I. Sdp. 125—128° bei 32 mm. II. Sdp. 195—200° bei 32 mm. Der erste Antheil erwies sich als Geraniol, der zweite Antheil, vom Geraniol befreit mit Hilfe des Phthalsäureesters, enthält eine Säure vom Schmp. 28,2°, die sowohl an sich, als auch in Form ihrer Salze eine beträchtliche Menge Geraniol zu lösen vermag. Die Säure entspricht der Formel $C_{14}H_{28}O_2$. Dargestellt und beschrieben sind das Silbersalz, Baryum-, Calcium- und Kupfersalz. Die Säure ist eine gesättigte Säure und scheint ein Isomeres der Myristinsäure zu sein. Neben dieser Säure wurde noch die Anwesenheit von Essigsäure und Buttersäure erkannt. Als Geraniumöl Bourbon, das im Gegensatz zu dem obengenannten Oele saure Reaction zeigt, näher geprüft wurde, ergaben sich eine kleine Menge einer öligen Säure, deren Silbersalz $C_{10}H_{17}O_2Ag$ bei 158° unter Zersetzung schmilzt, sowie Essigsäure und Valeriansäure.

J. Flatau und H. Labbé haben sich die *Trennung von Geraniol und Citronellol* patentiren lassen (D. R.-P. 101549). Das Verfahren beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der sauren Phthalsäureester beider Verbindungen in Ligroïn. Auch ein Verfahren zur *Trennung des Citronellals vom Citral* ist von den Genannten angegeben worden; dasselbe beruht auf der Wahrnehmung, dass das Citronellalnatriumbisulfit sich mit Baryumsalzen, z. B. Baryumchlorid, zu Citronellalbaryumbisulfit, einer in Wasser unlöslichen krystallinischen Verbindung, umsetzt, während das Citralnatriumbisulfit mit Baryumsalzen keinen Niederschlag giebt (D. R.-P. 101540). Diese Angabe trifft indess nach F. Tiemann[3])

---

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 158/159.
2) Comptes rendus 126, 1876. 3) Ber. d. D. chem. Ges. 1899, 812.



nicht zu, denn in der wässrigen Auflösung der normalen Natriumbisulfitverbindung des Citrals entsteht ebenso wie in der Auflösung der entsprechenden Citronellalverbindung durch Baryumchlorid ein Niederschlag. Tiemann beschreibt verschiedene Wege zur Trennung des Citrals von Citronellal; u. a. kann man dem Gemisch durch Schütteln mit einer ausreichend verdünnten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat das Citral entziehen.

Bayöl St. Thomas. Haensel[1]) hat eine grössere Partie Bay-leaves bezogen und hieraus ein Bayöl erhalten, das von dem im Handel befindlichen insofern abweicht, als es ein wesentlich höheres specifisches Gewicht als jenes aufweist, das man in der Regel zwischen 0,965 und 0,985 findet. Die aus Westindien erhaltenen und von Haensel destillirten Blätter waren völlig trocken, gaben eine Ausbeute von 2,043 % und das gewonnene ätherische Bayöl zeigte ein specifisches Gewicht von 1,0105 bei 13° C.

Buccublätteröl von Barosma serratifolium Willd. mit länglichen Blättern und B. betulinum Bartl. mit mehr rundlichen Blättern. Beide Sorten Blätter gaben eine Ausbeute von 1,2 % an ätherischem Oel, die rundlichen Blätter ausserdem 0,15 % Diosphenol, einer in Nadeln krystallisirenden Verbindung, die schon beim Destilliren der Buccublätter mit gespannten Wasserdämpfen gleichzeitig mit dem übergehenden Oel in der Vorlage gewonnen wurde. Die mit den beiden Buccublätterölen vorgenommenen vergleichsweisen Bestimmungen lassen erkennen, dass diese beiden ätherischen Oele, obgleich aus derselben Pflanzengattung (Barosma) gewonnen, verschieden zusammengesetzt sein müssen[2]).

Calmus-Oel. In einem längere Zeit aufbewahrten Rectificationsnachlauf von Calmus-Oel wurde eine Ausscheidung blätteriger Kryställchen beobachtet, die beim Abkühlen des Oeles zunahm. Die Krystalle konnten durch Absaugen und Waschen mit kaltem Petroläther, worin sie fast unlöslich sind, leicht rein erhalten werden. Beim Umkrystallisiren aus starkem Alkohol schossen sie in farb- und geruchlosen blätterigen Krystallen an, die bei 167° schmolzen. Die Verbindung reagirt mit Säurechloriden und dürfte daher alkoholischen Charakter besitzen; wahrscheinlich handelt es sich um ein Sesquiterpenhydrat oder einen diesen Verbindungen nahestehenden Körper[3]).

Ueber die Löslichkeit des Kamphers; von C. Istrati und A. Zaharia[4]). Im Verlauf ihrer Arbeiten über die Kamphersynthese machten die Verff. die Beobachtung, dass Kampher in Wasser und Salzsäure löslich ist. Die Salzsäure verwandelt den Kampher hierbei wahrscheinlich in das Chlorhydrin. Versetzt man eine durch Kochen von Kampher mit HCl erhaltene, nach dem Erkalten filtrirte, klare, schwach gelb gefärbte Lösung mit

---

1) Ber. von Heinr. Haensel, 1898, 4.
2) Ber. von Heinr. Haensel, Pirna, 1899, Oct.
3) Ber. von Schimmel u. Co. 1899. Oct.
4) Compt. rend. 127, 557/559.

wenig Wasser, so tritt eine Zersetzung des Chlorhydrins in Kampher und HCl ein, der Kampher scheidet sich ab, löst sich aber auf weiteren Zusatz von Wasser wieder auf. Eine auf directem Wege bei 15° hergestellte, wässerige Lösung zeigte das spec. Gew. 1,00071, eine in der Kälte gesättigte Lösung im 22 cc-Rohr ein $[\alpha]_D = +0,4°$, eine bei 15° bereitete Lösung von Kampher in Salzsäure im 100 mm-Rohr ein $[\alpha]_D = +1,7°$. Der Versuch das Chlorhydrin durch Eindampfen der salzsauren Lösung im Vacuum zu gewinnen, war insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als die geringste Spur Wasser genügt, eine Zersetzung dieser Verbindung herbeizuführen. Immerhin ist die Existenz eines derartigen Körpers sehr wahrscheinlich, da Proben aus der Mitte der erhaltenen Masse einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt (143°) als der Kampher selbst zeigten. Am interessantesten ist jedoch die Beobachtung, dass der Kampher in der Kälte in Salzsäure bedeutend löslicher ist, als in der Wärme, so dass eine bei 0° gesättigte, syrupöse, aber vollkommen klare Lösung, die in 100 cc 40,276 g Kampher enthält, augenblicklich zu einer festen Masse erstarrt, wenn das Glas, in dem sich die Flüssigkeit befindet, durch Anfassen mit der Hand erwärmt wird. Beim neuerlichen Abkühlen auf 0° tritt wieder klare Lösung ein.

Das Auftreten des *Pinenhydrochlorids* als Handelsproduct unter der Bezeichnung *„Camphora artificialis“*, sein dem officinellen Kampher ähnliches Aussehen und der verhältnissmässig nur wenig abweichende Geruch machen eine weitere Charakteristik des Kamphers im Arzneibuche nöthig, da eine Verfälschung mit diesem Kunstproducte oder eine Unterschiebung nicht ausgeschlossen erscheint. Zu seiner Identificirung für sich und in Mischungen mit Kampher kann der Schmelzpunkt, der bei 115° liegt, herangezogen werden. Zusätze von 10 % zum officinellen Kampher erniedrigen dessen Schmelzpunkt von 175 bis 177° auf 170 bis 171°. Besser noch gelingt der Nachweis durch Verbrennen des Kamphers, Auffangen der Dämpfe in einem genässten Becherglase und Prüfen der durch Nachspülen mit Wasser gewonnenen Flüssigkeit durch Silbernitratlösung. Gehe & Co.[1]) schlagen desshalb zur Aufnahme in das Arzneibuch folgenden Zusatz vor: „Entzündet man 1 g Kampher in einer Porcellanschaale und fängt die sich entwickelnden Dämpfe in einem darüber gestülpten angefeuchteten Becherglase auf, spült den Inhalt des Glases und der Schaale mit 10 g destillirten Wassers auf ein Filter, so darf das Filtrat auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Opalescenz oder Trübung zeigen.“

Für die Darstellung von künstlichem Kampher aus Kohlenwasserstoffen der Terpenreihe giebt Woods[2]) folgende drei Wege: 1. Aus amerikanischen Terpentin wird durch Einwirkung von Salzsäuregas Terebinmonohydrochlorid dargestellt und durch

1) Handelsbericht von Gehe u. Co. 1899, April.
2) Chem.-Ztg. 1899, 945.



Dampfdestillation gereinigt, dann durch Kochen mit Natriumacetat und Aetzalkali oder Alkalicarbonat in festes Kamphen umgewandelt und durch Erhitzen mit Alkalipermanganat, -chromat, -bichromat, -ferrat oder -chlorat und sehr verdünnter Schwefelsäure zu Kampher oxydirt. 2. Durch Einwirkung von heisser Luft und Dampf während längerer Zeit wird aus Terpentinöl Kamphersäure erzeugt, wobei Wasserstoffperoxyd erzeugt wird. Die wässerige Lösung wird mittelst nascirenden Wasserstoffs, der durch Elektrolyse der Lösung oder durch Zusatz von Zink oder Eisen und Schwefelsäure hergestellt wird, zu Kampher reducirt. 3. Kann man die Kamphersäure mit drei Aequivalenten Kamphen in Gegenwart von Natriumacetat oder -formiat kochen, wobei sowohl Kamphersäure als Kamphen zu Kampher umgewandelt werden.

Ueber die Racemisirung des Kamphers; von A. Debierne[1]). Es gelingt, gewöhnlichen activen Kampher vollständig zu racemisiren, indem man eine Lösung von 200 g Kampher in 250 g Toluol nach und nach mit 300 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt und die Masse 15 Stunden auf 80—85° erhitzt. Man erhält beim Verarbeiten der Reactionsmasse 120 g racemischen Kamphers, F.-P. 178°, der alle Eigenschaften eines Kamphers (Bildung eines Oxims vom F.-P. 118,5°, einer Säure $C_{10}H_{16}O_4$ durch Oxydation mit HNO_3) besitzt, aber optisch inactiv ist. Verf. führt dann mit Hilfe des Cinchoninsalzes den Nachweis, dass in der eben erwähnten Säure $C_{10}H_{16}O_4$ vom F.-P. 208° die racemische Kamphersäure vorliegt und hofft, unter anderen Bedingungen mit Hilfe des Aluminiumchlorids wirkliche Isomere des Kamphers erhalten zu können.

Oxykampher (Oxaphor) gelangt gegenwärtig in Form einer 50%igen alkoholischen Lösung in den Handel, da sich derselbe in fester Form nicht unzersetzt aufbewahren lässt. Einer Mittheilung der darstellenden Fabrik zufolge hat sich der Oxykampher als prompt wirkendes Mittel gegen Dyspnoë bei verschiedenen Krankheiten, wie organischen Herzfehlern mit Compensationsstörungen, Emphysem und Bronchitis, vorgeschrittener Lungentuberkulose und nervösem Bronchialasthma gut bewährt. Die Einzeldosis betrug 0,5—1,0, die mittlere Tagesdosis 1,5—2,0, die Maximaldosis pro die 4,0[2]).

Kamphoröl. Leichtes Kamphoröl wird infolge der hohen Terpentinölpreise jetzt vielfach als Ersatz für dieses gebraucht. In ziemlichen Mengen gewinnen Schimmel & Co. bei der Fabrikation von Safrol das sogen. schwere Kamphoröl, eine Fraction vom spec. Gew. 0,970 bei 15° C., die bei 240 bis 300° siedet. Dasselbe ist von blassgrüner Farbe und von öliger Consistenz. Es besitzt einen angenehmen, milden, würzigen Geruch. Es ist durchaus unschädlich, sehr schwer entzündlich und wirkt, wie alle ätherischen Oele, stark desinficirend. Die Fähigkeit,

1) Compt. rend. 128, 1110—13. 2) Ber. von E. Merck 1898.



Harze aller Art, selbst Gummi Elasticum zu lösen, ist ihm ebenfalls in hohem Grade eigen, dabei macht es Lacke, ohne das Trocknen wesentlich zu beeinträchtigen, geschmeidiger, weicher. Ganz besonders bewährt hat es sich als Zusatz zu dem gewöhnlichen Colophoniumlack.

Canangaöl. Von Goethardt & Co., Stadt-Apotheke in Samarang auf Java, wurden Schimmel & Co. zwei Muster Canangaöl zugesandt, welche aus grünen und gelben Blüthen von Cananga odorata destillirt worden sind. Die Constanten dieser Oele sind folgende: 1. Oel aus grünen Blüthen: Spec. Gew. 0,930 bis 15°; optische Drehung — 19° 21'; Verseifungszahl 24,31; unlöslich in 10 Volumen 95%igem Alkohol. 2. Oel aus gelben Blüthen: Specifisches Gewicht 0,956 bei 15°, optische Drehung — 25° 11' bei 16°; unlöslich in 10 Volumen 95%igem Alkohol. Während das unter No. 1 genannte Destillat sich in Bezug auf seine Constanten kaum von anderem Canangaöl unterscheidet, riecht No. 2, also das aus gelben Blüthen, auffallend nach Eugenol. Durch Schütteln mit 5%iger Natronlauge konnten dem Oele 12% dieses Phenols entzogen werden, dasselbe liess sich leicht mit Benzoylchlorid zu dem bei 70° bis 71° schmelzenden Benzoyleugenol umsetzen. Das von dem Eugenol befreite Oel hatte folgende Eigenschaften: Spec. Gew. 0,929 bei 15°; optische Drehung — 29° 45' bei 17°; Verseifungszahl 31,2; unlöslich in 10 Volumen 95%igem Alkohol. Sowohl das aus grünen, als auch das eugenolhaltige, aus gelben Blüthen destillirte Oel stehen in Bezug auf ihren Geruch weit hinter den auf Manila destillirten Oelen zurück[1]).

Cardamomenöl des Handels wird in der Regel von den wild wachsenden, langen Ceyloncardamomen (nach Flückiger Elettaria Cardamomum var. β) und nicht von den kleinen cultivirten Cardamomen destillirt, deren Stammpflanze Elettaria Cardamomum White et Maton ist. Aus diesem Umstand erklären sich die Verschiedenheiten, welche bei der Prüfung des Oeles auf sein Aeusseres und die physikalischen Constanten zu Tage getreten sind[2]).

Um über die Abstammung der *Cardamomenöle* des Handels Sicherheit zu schaffen, hat E. J. Parry[3]) getrennt Oel von Mysore und Malabarcardamomen von authentischer Herkunft hergestellt. Die Malabarsamen lieferten nur die Hälfte (1,3%) wie die Mysoresamen (2,6%). Das spec. Gew. beider war gleich (0,9418 bei 15,5°), die Drehung des Malabaröles bei = + 16° 40° 41', des Mysoreöles 46° 39'. Beide Oele lösten sich mit leichter Trübung in 40—45 Vol. 60%igem Weingeist. Die Zahlen stimmen ziemlich überein mit den von Haensel für Malabarcardamomenöl 1896 angegebenen, dagegen nicht mit denen von Schimmel im Berichte für April 1897:

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1899.
2) Ber. von Schimmel u. Co. 1899, October.
3) Journ. of Pharm. 1899, Juli. S. 105.

Malabarcardamomenöl			
	Parry	Haensel	Schimmel
Specifisches Gewicht . .	0,9418	0,9338	0,895—0,91
Optische Drehung . . .	+ 40° 41′	+ 26	+ 12 – 13

Cardamomenöl von Kamerun nach Haensel	
Specifisches Gewicht	Optische Drehung
0,9071	— 23,5°

Malabar- und Mysoreöl scheinen nur wenig zu differiren. Beide sind reich an Estern und zersetzen sich bei Destillation unter gewöhnlichem Drucke theilweise unter Freiwerden von Essigsäure. Ameisensäure konnte nicht nachgewiesen werden. Bei Destillation unter reducirtem Druck enthalten die zuerst übergehenden Portionen Cineol, jedoch nicht mehr als 5—10 %; ausserdem sind darin mehrere Terpene, darunter Limonen vorhanden. Terpinen scheint nicht vorhanden zu sein. In der bei 160—170° übergehenden Portion findet sich Terpineol.

Chioneöl. Die Arten der zu den Rubiaceen gehörenden Gattung Chione sind fast ausschliesslich auf Westindien beschränkt; von diesen ist die bekannteste Art die Chione glabra, die nach Engler und Prantl auf Porto-Rico den Namen Palo blanco führen soll. Das Holz und in noch höherem Maasse die Rinde dieses Baumes, der wegen des Wohlgeruchs seiner Blüthen auch „Violette“ genannt wird, besitzen aromatischen, etwas fäkalartigen Geruch, der sich beim Liegen an der Luft allmählich verliert. Durch Destillation mit Wasserdampf lässt sich aus der Rinde nach Angaben von Paul und Cownley in einer Ausbeute von 1,5 % ein blassgelbes ätherisches Oel gewinnen. Dieses Oel, das in hohem Maasse den Geruch der Rinde besitzt, ist von Dustan und Henry näher untersucht worden[1]). Es besteht hauptsächlich aus einer flüssigen, bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrenden Verbindung, die unter 34 mm Druck bei etwa 160° siedet, das spec. Gew. $d\,\frac{15^0}{4^0} = 0,850$ besitzt und nach der Formel $C_8H_8O_2$ zusammengesetzt ist. Ihr Geruch ist aromatisch und schwach fäkalartig; mit Acetanhydrid liefert sie einen Essigester, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin entstehen Verbindungen, welche das Vorhandensein einer Karbonylgruppe vermuthen lassen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht aus der Verbindung Salicyl-

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1899, April.

säure und als weiteres Zersetzungsproduct Phenol, während durch Salpetersäure Pikrinsäure gebildet wird. Diese Ergebnisse lassen darauf schliessen, dass die Verbindung o-Oxyacetophenon, $C_6H_4 . OH . CO . CH_3$ ist und thatsächlich stimmte das aus o-Nitrozimmtsäure auf grossem Umwege synthetisch dargestellte Präparat mit dem aus dem Oele isolirten überein. Ausser der Verbindung $C_8H_8O_2$ findet sich im Oele noch ein farbloser, krystallisirender, bei 82° schmelzender Körper, der vielleicht ein Alkylderivat des Phenols ist, aber seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte. Ferner enthält das Oel Spuren stickstoffhaltiger Verbindungen, doch ist es den Verfassern nicht gelungen, Indol oder Derivate desselben, auf deren Vorhandensein der Geruch des Rohmaterials schliessen lässt, nachzuweisen.

Oleum Cadi ist durch J. Troeger und Feldmann[1]) einer näheren Untersuchung unterzogen worden, zunächst mit der Absicht, grössere Mengen von Cadinen daraus abzuscheiden und mit dem Cadinen des Angosturarindenöls zu vergleichen. Nach dem Destilliren des Rohöl mit Wasserdampf, Reinigen des Destillates mit Alkali und Fractioniren stellte sich bei Untersuchung der Fractionen bald heraus, dass Cadinen in dem Oele nur in sehr geringer Menge enthalten sei. Mit Sicherheit wurde in dem Oele die Anwesenheit eines inactiven Sesquiterpens von der Formel $C_{15}H_{24}$ festgestellt, ein zitronengelbes Oel vom Siedepunkt 250 bis 260°.

Fichtennadelöl. Das unter diesem Namen gangbare Product wird in der Schweiz aus den Zapfen von Abies pectinata destillirt[2]).

Kiefernnadelöl (Oleum pini silvestris) wird aus den Nadeln und kleinen Zweigen der Kiefer (Föhre) in Tirol gewonnen. Die Kiefer gedeiht besonders gut im Kalkgebirge und dort wird das Rohproduct, d. h. die Nadeln und Zweige in einer Höhe von 900 – 1200 m gesammelt. Durch Destillation mittelst gespannter Wasserdämpfe gewinnt man nach Heinr. Haensel[3]) aus 1000 kg Rohmaterial 2—2½ kg reines Oel. Die Zapfen werden bei der Sammlung nicht berücksichtigt, von dem Material aber auch nicht entfernt, wenn sich solche auf den Zweigen befinden.

Prüfung von Terpentinöl auf Mineralöle. Bekanntlich hatte F. Evers[4]) im vorigen Jahre für die Prüfung des Terpentinöles auf sogen. Patentterpentinöl eine Bromabsorptionsmethode angegeben und die Aufnahme dieses verhältnissmässig bequemen und leichten Verfahrens in das D. A.-B. vorgeschlagen. Nach neueren, vergleichenden Untersuchungen von Schreiber und Zetsche[5]) hängen dieser Methode aber noch einige Mängel an, die auf der Flüchtigkeit des Broms und dem Zusammenballen des Bromirungs-

1) Arch. der Pharm. Bd. 236, 1898, Heft 9.
2) Ber von Schimmel u. Co. 1899, April.
3) Ber. von H. Haensel Pirna 1899, April.
4) dies. Ber. 1898, S. 404. 5) Chem.-Ztg. 1899, No. 67.

productes zu festen Klumpen beruhen. Die Verfasser haben das Verfahren desshalb insoweit geändert, als 1. die Bromsalzlösung von der Schwefelsäure getrennt gehalten und erst im Augenblicke des Versuches mit dieser versetzt wurde, und als 2. das Terpentinöl in alkoholischer Lösung zur Anwendung kam. Hierbei fiel das Bromirungsproduct immer in feiner Vertheilung aus. Weitere Untersuchungen der Verff. haben ergeben dass die Bromzahl für reine Terpentinöle über 2,0 liegt (Evers hatte 1,8 als unterste Grenze angegeben). Die Prüfung würde also nunmehr in folgender Weise auszuführen sein: 1 cc des zu prüfenden Terpentinöles wird mit Weingeist (90—95%ig) zu 50 cc aufgefüllt. Von der gut durchmischten Lösung werden 20 cc in einen mit Glasstopfen versehenen Schüttelcylinder von mindestens 75 cc Inhalt abpipettirt und 20 cc einer Bromsalzlösung von genau 40 g Bromgehalt in 1 l, sowie 20 cc verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) hinzugefügt. Die Mischung wird 1/2 Minute kräftig geschüttelt. Wenn keine vollständige Entfärbung der Lösung und des Bromirungsproductes eintritt, dann ist das Terpentinöl einer weiteren Untersuchung durch Sachverständige zuzuführen. Als Versuchstemperatur sind 20° C. einzuhalten, die Versuche sind stets bei vollem Tageslichte auszuführen. Die Bromsalzlösung wird erhalten durch Auflösen von 15 g Kaliumbromat und 50 g Kaliumbromid in Wasser und Auffüllen zu 1 l. Der Bromgehalt muss maassanalytisch festgestellt und die Lösung auf einen Gehalt von 40—40,5 g in 1 l gebracht werden. Zur Ausgleichung dieser Schwankung könnte noch ein Zusatz von weiteren 0,25 cc = 5 Tropfen Terpentinöllösung nachgelassen werden, wodurch sich die Grenze der Bromzahlen zwischen 1,975—2 bewegen würde. Eine so geringe Abweichung vermag, wie auch die an eingeführten Terpentinölen vielfach angestellten Versuche bestätigt haben, die Brauchbarkeit der Methode nicht zu beeinträchtigen.

Aetherisches Oel von Dacryodes hexandra, einer Burseracee auf Domingo, welches aus dem Harz der Pflanze destillirt wurde, enthält Pinen und Sylvestren, vielleicht auch geringe Mengen von Limonen [1]).

Eucalyptusöl. Im Handel theilte man den Artikel von jeher in zwei Gruppen, und zwar in Eucalyptusöle von hohem Eucalyptol-(Cineol) Gehalt, besonders der Globulus-Gattung, und in phellandrenhaltige Oele, meist wohl Destillate von Eucalyptus amygdalina. In der Annahme, dass das Eucalyptol der medicinisch wirksame Bestandtheil des Eucalyptusöles sei, hat man ausschliesslich die ersteren Oele zum medicinischen Gebrauch herangezogen und beispielsweise in der neuen englischen Pharmacopöe das Destillat von E. globolus verlangt. Auch bei diesem Oele bringen Schimmel & Co. in Vorschlag, für medicinische Zwecke statt der Producte mit schwankendem Cineolgehalt lediglich den wirk-

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1899, October.

samen Bestandtheil in reiner Form (Cineol = Eucalyptol) einzuführen [1]).

Eucalyptusöl. Die British Pharmacopoeia lässt zum medicinischen Gebrauch nicht nur das Oel von Eucalyptus Globulus, sondern auch das anderer Eucalyptusarten zu, vorausgesetzt, dass es folgende Eigenschaften hat: Spec. Gew. 0,910—0,930; optische Drehung (100 mm-Rohr) nicht mehr als 10° nach rechts oder links; mit der Hälfte seines Gewichtes Phosphorsäure (spec. Gew. 1,750) in der Kälte unter Umrühren gemischt, soll das Oel eine halbfeste Masse bilden; mit Natriumnitrit und Eisessig soll es keine Phellandrenreaction geben. Baker und Smith sind der Ansicht, dass die untere Grenze des spec. Gew. zu hoch angesetzt sei, weil dadurch viele eucalyptolreiche Oele von der medicinischen Verwendung ausgeschlossen würden. Schimmel & Co. können diesem Einwand eine Berechtigung nicht zuerkennen, da es stets genug Oele vom dem geforderten spec. Gew. geben wird; im Gegentheil sollte man auf die Dichte, die in diesem Falle von guten Globulusölen hergeleitet ist, grösseren Werth legen als auf die wenig zuverlässige Phosphorsäureprobe. Verff. sind der Meinung, dass man eher die Zulassung beliebiger Eucalyptusöle, deren Bestandtheile man nicht kennt und über deren pharmakologische Wirkung noch keine Erfahrungen vorliegen, beanstanden könnte. Durch die Aufnahme von reinem Eucalyptol in das englische Arzneibuch wäre allen derartigen Erörterungen vorgebeugt worden. Die Verwendung des Eucalyptols empfiehlt sich auch desshalb, weil sich die Reinheit dieses Körpers durch die Bestimmung seiner physikalischen Eigenschaften in kürzester Zeit ohne Schwierigkeiten erkennen lässt [2]).

Eucalyptus-Oel. In Moss Vale, New-South-Wales, hat man sich neuerdings auf Eucalyptus-Destillation im grossen eingerichtet, ist aber unglücklicherweise auf eine Gattung Eucalyptus amygdalina („Messmate") verfallen, die massenhaft Phellandren, Cineol hingegen in ungenügenden Proportionen enthält. Eine solche Oelsorte ist nach dem heutigen Standpunkt der Ansichten so gut wie unverkäuflich, und der Missgriff um so bedauerlicher, als in der Gegend, wo die Destillation errichtet worden ist, nach Mittheilung des Unternehmers cineolreiche Eucalyptussorten gar nicht vorkommen. Die Eucalyptus-Pflanzungen in Portugal, über welche Schimmel u. Co. schon früher berichtet haben, sind inzwischen weiter herangewachsen. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass das Hauptaugenmerk auf die Reincultur der „Globulus"-Gattung gelegt worden ist; das dort destillirte Oel zeigt infolgedessen stets einen gleichmässigen normalen Gehalt an Eucalyptol (Cineol) [3]).

Ueber die *ätherischen Oele verschiedener Eucalyptusarten* liegen neuere Untersuchungen aus Australien vor. Nach B. T. Baker

1) Ber. von Schimmel u. Co., October 1899. 2) ebenda.
3) ebenda.

und H. G. Smith[1]) liefern die Blätter der sogen. weissen Stringyrinde, Eucalyptus eugenioïdes Lieb. 0,6—0,7 % Oel, das rohe Oel enthält 28,4 % Eucalyptol, die zweite Fraction giebt 34 %, aber kein Phellandren, auch sind weder Eudesmol noch sonstige bemerkenswerthe Bestandtheile vorhanden. Die braune Stringyrinde, E. capitellata enthält in der zweiten Oelportion 38,4 % Eucalyptol, eine Spur Phellandren und äusserst wenig Eudesmol. Der wichtigste Eucalyptusbaum für den Handel ist die sogen. rothe Stringyrinde, Eucalyptus macrorrhyncha F. v. M., die allerdings nur 0,28—0,31 % Oel liefert; aber dies enthält 50 % Eucalyptol und nur eine Spur Phellandren. In grosser Quantität ist darin ein Stearopten vorhanden, besonders wenn das Oel im November destillirt wurde; ausserdem enthält es 27 % des als Eudesmol bezeichneten krystallinischen Körpers, der die Hauptmasse des bei 269—289° siedenden Antheils bildet. Eucalyptus piperita, in welchem das Eudesmol zuerst entdeckt wurde, giebt 0,79 % Oel; das unter 190° rectificirte Oel ist frei von Eudesmol, die Fraction zwischen 170 und 190° enthält Phellandren und nur 50 % Eucalyptol. Eucalyptus punctata giebt durchschnittlich 0,79 % Oel; im rohen Oele sind 50—60 % Eucalyptol vorhanden. Phellandren ist nicht darin, aber Spuren von Cuminaldehyd; auch scheint es rechts- und linksdrehende Terpene in Mengen, die nach der Jahreszeit wechseln, zu enthalten. Eudesmol wird von Smith als ein Körper betrachtet, der mit der Bildung von Eucalyptol im Zusammenhange steht. In der das Eudesmol enthaltenden Fraction des Oeles bildet sich bei längerer Aufbewahrung unter dem Einflusse von Sauerstoff Eucalyptol. Das Eudesmol ist dem Camphor isomer, schmilzt in reinem Zustande bei 79° und giebt bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Camphoronsäure aber keine Camphorsäure. Optisch ist es inactiv. Zu den Ketonen scheint es nicht zu gehören; es bildet eine Dinitro- und eine Dibromverbindung, aber kein Nitrosochlorid.

Ueber Eudesmol; von Henry G. Smith[2]). Vor zwei Jahren stellten R. T. Baker und Verf. aus Eucalyptusöl einen krystallinischen Körper, das Eudesmol, dar. Sie haben neuerdings nachgewiesen, dass derselbe Körper in dem ätherischen Oele verschiedener Eucalyptusarten vorkommt, und sind der Ansicht, dass er in allen ätherischen Oelen, welche Eucalyptol enthalten, vorhanden ist. In einer Mittheilung an die Royal Society in New. South Wales weist der Verf. darauf hin, das das Eudesmol — $C_{10}H_{16}O$ — isomer mit Kampher ist; das Sauerstoffatom befindet sich in anderer Bindung. Das Eudesmol besitzt nicht die Eigenschaften eines Ketons; gegen Reductionsmittel verhält es sich indifferent. Es ist optisch inactiv, liefert eine Dinitroverbindung, sowie ein Dibromderivat, bildet aber kein Nitrosochlorid. Der Schmelzpunkt des reinen Eudesmols liegt bei 79—80° C. Bei der Oxydation mit

1) Pharm. Journ. 1899, Sept. 30, S. 315.
2) Apoth.-Ztg. 1899, S. 606.

verdünnter Salpetersäure entsteht Kamphoronsäure aber keine Kamphersäure. Das Eudesmol tritt anscheinend als Zwischenproduct bei der Bildung von Eucalyptol auf, und letzteres entsteht aus dem Eudesmol unter Einwirkung von Sauerstoff. Der Verf. glaubt, dass das im Eudesmol vorhandene Sauerstoffatom vierwerthig ist und führt das Verhalten des Eucalyptols auf diese Annahme zurück.

Guajakholzöl eignet sich, ähnlich wie ostindisches Sandelholzöl, besonders als Fixirungsmittel für Parfümerie-Compositionen. Durch seine Consistenz verhütet es die Verflüchtigung derselben in der Seife und verleiht dem Parfüm eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Hitze [1]).

Cognacöl (Weinhefenöl). Ueber die Eigenschaften echter Cognacöle ist bis jetzt wenig bekannt. Um diese Lücke auszufüllen, haben Schimmel u. Co. Weinhefe aus dem Rheingau und der Lausitz bezogen und selbst destillirt. Die Untersuchungsergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt; zum Vergleich sind deutsches Cognacöl, spanisches Cognacöl und künstliches Cognacöl mit aufgeführt.

Bezeichnung	Spec. Gew. bei 15°	Opt. Dreh. bei 20°	Säurezahl	Esterzahl	Löslichkeit
Aus Rheingau Weinhefe, Rohöl	0,878	—0° 3′	55,2	207,3	löslich in 2 Vol. u. mehr 80 %igem Alkohol.
Dasselbe Oel, rectificirt	0,879	—0° 4′	50,9	218,6	do.
Aus Forster Weinhefe, Rohöl	0,880	—0° 10′	70,9	210,8	do.
Dasselbe Oel rectificirt	0,880	—0° 11′	68,6	140,9	do.
Spanisches . .	0,876	—	87,1	212,4	unl. in 80 % Alkohol; lösl. in ½ Vol. u. mehr 90 %igem Alkohol.
Käufliches . .	0,883	+ 0° 48′	105,5	172,8	lösl. in 2 Vol. u. mehr 80 %igem Alkohol.
Künstliches . .	0,871	± 0°	5,8	291,7	lösl. in 10 Vol. u. mehr 70 %igem Alkohol.

Bei den wenigen bisher vorliegenden Analysenzahlen lassen sich zur Zeit bestimmte Anforderungen an die Reinheit des Cognacöles noch nicht stellen, soviel scheint jedoch schon erwiesen zu sein, dass niedriges specifisches Gewicht und hohe Esterzahl auf das Vorhandensein von künstlichem Cognacöl schliessen lassen [2]).

Kostuswurzelöl. Schimmel u. Co. haben ein Verfahren

1) Ber. von Schimmel u. Co., October 1899. 2) ebenda.

gefunden, dieses Oel von dem anhaftenden bockigen Geruche fast ganz zu befreien, so dass der ihm charakteristische Veilchengeruch jetzt besser zur Geltung kommt. Das Oel würde geeignet sein, dem Irisöl ernstlich Concurrenz zu machen, wenn die Kostuswurzel in entsprechenden Mengen zu beschaffen wäre.

Ueber die ätherischen Oele und Glykoside einiger Kressenarten. Bereits A. W. Hofmann hatte es unternommen, die ätherischen Oele einiger Kressenarten genauer zu untersuchen. Er fand dabei, dass diejenigen von Tropaeolum majus, Lepidium sativum und Nasturtium officinale merkwürdiger Weise keine Senföle, sondern Nitrile seien. J. Gadamer[1]) wies nun vor einiger Zeit schon nach, dass A. W. Hofmann sich geirrt habe und in einer weiteren Arbeit giebt er einen kurzen Ueberblick über das, was über die Kressenöle bekannt ist[2]). I. Tropaeolum majus und Lepidium sativum. Die ätherischen Oele dieser beiden Pflanzen sind identisch, sie bestehen beide in ihrer Hauptsache aus Benzylsenföl [$C_6H_5 . CH_2 . N : C : S$] S. P. 243—247°, allerdings unter theilweiser Zersetzung. Verunreinigt ist das Oel mit etwas Benzylcyanid, dessen auftretende Menge abhängig ist von der Zerkleinerung der Pflanzentheile, aus denen durch Wasserdampfdestillation das Oel gewonnen wurde. Und zwar tritt es um so mehr auf, je weniger die Pflanzen zerkleinert werden. Dieser Fall erklärt sich folgendermaassen. Das ätherische Oel ist nicht als solches in der Pflanze vorhanden, sondern in Form eines Glykosides, das erst unter dem Einfluss eines Fermentes, des Myrosins, Senföl liefert. Da nun Ferment und Glykosid sich in verschiedenen Räumen der Pflanze befinden, und zwar entweder in zwei verschiedenen Zellen oder in der gleichen Zelle in verschiedenen Organen, so ist es wesentlich, dass sie, durch mechanische Mittel einander näher gebracht, besser zusammen in diesem Sinne reagiren können. Das Glykosid allein zersetzt sich mit Wasser, oder besser mit verdünnten Säuren ebenfalls sehr leicht und zwar so, dass Benzylcyanid gebildet wird, wodurch dessen Auftreten erklärt ist. Bei einer Destillation der unzerkleinerten Pflanzentheile wird naturgemäss fast nur das letztere auftreten, wodurch auch der Irrthum von A. W. Hofmann seine Erklärung findet, der, wie es scheint, ein Oel in Händen hatte, welches so gewonnen war. Die Glykoside, aus welchen dieses Senföl sich bildet, scheinen ebenfalls in beiden Pflanzen die gleichen zu sein. Obgleich es nicht gelang, dieselben zum Zwecke einer genaueren Untersuchung im krystallisirten Zustande zu erhalten, so liess doch ihr Verhalten gegen Silbernitrat einen Einblick in ihre chemische Natur zu. Dieses Reagens giebt mit demselben einen Niederschlag, der in Ammoniak gelöst, nach wenigen Augenblicken unter Aufnahme von 2 Molekülen NH_3 als gut krystallisirter Körper sich wieder ausscheidet. Dieses gereinigte Präparat besass die Zusammensetzung:

---

1) Arch. der Pharm. 1899, S. 111.
2) Ber. d. D. chem. Ges. XXXII, 2335—2341.

$$C\begin{cases}/O.SO_2.OAg\\-S.Ag\\\backslash N.CH_2.C_6H_5\end{cases}+2NH_3.$$

Die Verbindung ist ziemlich beständig. Da ausserdem die Beobachtung gemacht wurde, dass das Extract, welches das Glykosid enthält, Kalium in reichlichen Mengen enthält, so glaubt der Verf., dass dem Glykoside von Tropaeolum majus und Lepidium sativum folgende Formel zuzuschreiben sei:

$$C\begin{cases}/O.SO_2.OK\\-S.C_6H_{11}O_5\\\backslash N.CH_2.C_6H_5\end{cases}+2H_2O.$$

Er schlägt dafür den Namen „Glukotropaeolin" vor. II. Nasturtium officinale und Barbarea praecox. Die ätherischen Oele dieser beiden Pflanzen sind ebenfalls mit einander identisch und sind als Phenyläthylensenföl aufzufassen [$C_6H_5.CH_2.CH_2.N:C:S$]. In der nämlichen Weise wie bei dem Vorhergehenden erklärt sich der Irrthum von A. W. Hofmann, dass er dieses Oel für frei von Schwefel hielt. Mit dem Glykoside aus diesen Pflanzen, aus welchem das ätherische Oel abgespalten wird, stellte der Verf. analoge Versuche mit Silbernitrat und Ammoniak an. Es verhielten sich diese beiden Reagentien jedoch anders gegen diesen Körper, wie gegen den oben besprochenen. Allein es gelang hierbei den ursprünglich auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Glykosides sich bildenden Niederschlag in reinem Zustande zu gewinnen. Dieses „Silbernasturtiat" hat die Zusammensetzung: $C_9H_9NAg_2S_2O_4 + 2H_2O$. Da die Extracte, die das Glykosid enthalten, wieder reichliche Mengen von Kalium erkennen lassen, so glaubt Verf. folgende Formel für das Glykosid, dem er den Namen „Glukonasturtiin" giebt, vorschlagen zu können:

$$C\begin{cases}/O.SO_2.OK\\-S.C_6H_{11}O_5\\\backslash N.CH_2.CH_2.C_6H_5\end{cases}+xH_2O.$$

Oleum Menthae piperitae. G. Gmelin[1]) hat beobachtet, dass nur ganz frisch destillirtes Oel in verdünntem Weingeist völlig löslich ist. Schon nach wenigen Tagen nahm die Löslichkeit ab und nach einigen Monaten löste sich das Oel auch in 90%igem Weingeist nicht mehr klar.

Aetherisches Oel aus Origanum Majorana. Dies bisher nur wenig studirte Oel besteht nach W. Biltz[2]) zu zwei Fünfteln aus Terpenen, von denen Terpinen nachgewiesen wurde. Als Hauptbestandtheil der übrigen drei Fünftel ist das rechtsdrehende Terpineol $C_{10}H_{18}O$ anzusehen, welches bis jetzt in der Natur erst im Liebstöckel- und im Malabar-Cardamomenöl gefunden wurde. Ester finden sich im Majoranöl in wechselnder Menge. Unter den Säuren, die diesen Estergehalt bedingen, wurde Essigsäure nach-

---

1) Apoth.-Ztg. 1899, 26.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1899, 32, 995.

gewiesen. Sesquiterpene oder Derivate derselben kommen nur in verschwindender Menge vor.

Oleum Thymi. Ein sonst farbloser Opodeldoc färbte sich nach dem Zusatze des Ammoniak, Thymian- und Quendelöles deutlich roth. Dietze[1]) vermischte versuchshalber das angewendete Thymianöl, welches weitgehenden Anforderungen auf Reinheit entsprach, mit Ammoniak und erhielt dieselbe Rothfärbung des Oeles wie der ammoniakalischen Schicht. Er vermuthet, dass es sich in diesem Falle um ein gebleichtes „rothes Thymianöl" handelt. — Das D. A.-B. III lässt bekanntlich auch ein „sehr schwach röthliches" Thymianöl noch zu. Wenn Opodeldoc eine „fast farblose" Masse sein soll, so wäre die Verwendung eines röthlichen Thymianöles auszuschliessen, bezw. dürfe das zu verwendende Thymianöl beim Schütteln mit dem gleichen Volum Ammoniak (0,960) keine röthliche oder braune Färbung verursachen. Dietze schlägt einen Ersatz des Thymianöles in Opodeldoc durch Thymol vor.

Nach M. Duyk[2]) enthält das *ätherische Thymianöl* des französischen Handels oft zur Hälfte Terpentinöl. Ob man diesen Gehalt wirklich, wie Duyk annimmt, auf die Fabrikationsweise zurückführen muss, erscheint zweifelhaft. Diese soll bei den südfranzösischen Bauern darin bestehen, dass man unter die primitiven Apparate bei der auf offenem Feuer bewirkten Destillation Tannenzweige zu legen pflegt, um die directe Einwirkung des Feuers auf den Thymian zu verhindern und gleichzeitig den Ertrag an ätherischem Oel zu vermehren. Schimmel hat 1894 in einer Analyse des vom Thymol und Carvacrol befreiten Oleum Thymi eine geringe Menge Terebenthen (Sdp. 155—160°), ferner Cymen und ein Gemenge von Linalol und Borneol (in der zwischen 195 und 230° übergehenden Partie) gefunden. In einem von Duyk untersuchten Thymianöl aus einem zu Anjou cultivirten Thymian fand sich keine Spur von Terebenthen. Ueberhaupt ging bei 155—160° nichts über und das Sieden begann erst bei 160°. Im Uebrigen bestätigt Duyk die Schimmel'schen Angaben.

Lorbeerblätteröl. Bei der Destillation von Lorbeerblättern wurde eine kleine Menge Oel erhalten, welches schwerer als Wasser war und sich beim Schütteln mit Natronlauge als phenolhaltig erwies. Das durch verdünnte Säure abgeschiedene Phenol stimmte in seinen Eigenschaften mit Eugenol überein[3]).

Myrrhenöl aus sogenannter Myrrha naturalis erhielt Heinr. Haensel in der hohen Ausbeute von 10%. Das spec. Gew. dieses Myrrhenöles, welches von dunkelgelber Farbe ist und einen vorzüglichen Geruch besitzt, beträgt 1,0145 bei 15° C. Die Polarisation im 100 mm-Rohr bei 20° C. wurde mit einer Lösung von gleichen Volumen Myrrhenöl und absolutem Alkohol vorgenommen.

1) Südd. Apoth.-Ztg. 1899, 155.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. T. X. No. 2, S. 82.
3) Ber. von Schimmel u. Co., April 1899.

Es erfolgte eine starke Ablenkung nach links, nämlich — 39,8° d. h. bei der Lösung.

Pappelknospenöl. Das Pappelöl wurde vor 35 Jahren von Piccard entdeckt, und eine Dampfdichtebestimmung von Hagenbuch sprach für ein Diterpen. Nach einer von Fichter und Katz[1]) unter vermindertem Druck ausgeführten Dampfdichtebestimmung kommt ihm die Formel $C_{15}H_{24}$ zu. Es wurden krystallisirende Additionsproducte mit Nitrosylchlorid, Stickstofftrioxyd und Stickstofftetroxyd erhalten und es konnten Stearoptene abgeschieden werden. Das Nitrosochlorid lieferte bei Behandlung mit alkoholischem Kali die Nitrosoverbindung, die sich zu einem Amidoderivat reduciren liess. Bei Einwirkung von organischen Basen erhielten die Verff. Nitrolbasen. Das Pappelöl zeigte grosse Aehnlichkeit mit dem von Chapmann beschriebenen Humulin und ist wahrscheinlich ein Gemisch desselben mit einem anderen unbekannten Terpen.

Pimentöl. Die Britische Pharmakopöe schreibt ein spec. Gew. vor, das nicht unter 1,04 liegen soll; reine Handelsproducte zeigten 1,034 und 1,037; ein von Schimmel & Co.[2]) selbst hergestelltes Pimentöl zeigte sogar nur 1,024. Demnach ist die Forderung der Britischen Pharmakopöe nicht haltbar.

Rainfarnöl. Die Ausbeute betrug 0,438%. Hierbei ist die Bemerkung gemacht worden, dass, wie dies auch bei anderen Fabrikationen der Fall, in dem Destillationswasser sich eine ziemlich grosse Menge des ätherischen Oeles auflöst, welches durch Kohobiren des Wassers zu gewinnen ist. Die Befunde, welche von beiden Producten festgestellt worden sind, zeigen beträchtliche Unterschiede, sowohl bezüglich des specifischen Gewichts als der optischen Drehung.

	Rainfarnöl direct gewonnen	Rainfarnöl durch Cohobiren des Wassers gewonnen
Specifisches Gewicht bei 15° C. . .	0,9243	0,9456
Polarisation, bei 20° C. des 1 : 10 mit Alkohol verdünnten Oeles . . .	+1,00	+0,21
Refractometerzahl (Zeiss-Wollny) Na.-Licht bei 20° C.	65,1	73,4
Brechungsindex, Na.-Licht bei 20° C.	1,4692	1,4744[3])

Rosenholz-Oel. Aus einem Holze, das Schimmel u. Co. aus Teneriffa erhielten, und welches von Convolvulus scoparius stammen sollte, wurde ein Oel destillirt, das hinsichtlich seines Geruches den gehegten Erwartungen leider nicht entsprach und die enormen Forderungen für das Holz keineswegs rechtfertigte. Das Oel hatte die nachstehenden Eigenschaften: Optische Drehung + 1° 30′; spec. Gew. 0,951 bei 15°; Verseifungszahl = 0; löslich mit geringer Trübung in 10 Volumen 95%igen Alkohols. Nach der Acetylirung wurde eine Verseifungszahl von 151,3 gefunden[4]).

1) Chem.-Ztg. 1899, 252.
2) Ber. von Schimmel u. Co., April 1899.
3) Ber. von Haensel, Pirna 1898, 4.
4) Ber. von Schimmel u. Co., April 1899.

Ueber die Bestandtheile des ostindischen Sandelholzöles sind fast gleichzeitig von zwei maassgebenden Stellen bemerkenswerthe Mittheilung gemacht worden. H. v. Soden und Fr. Müller[1]) stellten fest, dass der Hauptbestandtheil des Oeles, das Santalol, kein einheitlicher Körper ist, sondern höchst wahrscheinlich aus einem Gemenge von mindestens zwei einander in ihren Eigenschaften ausserordentlich ähnlichen Sesquiterpenalkoholen besteht, deren Siedepunkte nur wenige Grade auseinander liegen und welche sich physikalisch hauptsächlich durch ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht unterscheiden. Bei der Untersuchung der unter 300° siedenden Bestandtheile des Sandelholzöles fanden sie ein bisher nicht isolirtes, anscheinend einheitliches Sesquiterpen, welches Santalen genannt wurde (Sdp. 261—262°). Voraussichtlich enthält das Oel aber neben dem Santalol und Santalen auch noch andere, niedrig siedende Körper, deren Charakterisirung bisher nicht gelungen ist. Schimmel & Co., die ebenfalls reines Santalol studirten, bestätigen, dass dasselbe ein Gemenge zweier Sesquiterpenalkohole darstellt, von denen der niedriger siedende optisch inactiv oder gar rechtsdrehend sein dürfte, während der höher siedende stark linksdrehend ist.

Sandelholzöl, westindisches. Dieses Oel, dessen Rohmaterial nicht von einer Sandel-Art abstammt, müsste nach den von Schimmel & Co.[2]) kundgegebenen Feststellungen, eigentlich Amyrisöl genannt werden. Da sich jedoch der alte Name zu sehr eingebürgert hat und eine Abänderung viele Unbequemlichkeiten im Gefolge haben würde, so mag es vorläufig bei der seitherigen Benennung sein Bewenden haben. Das Oel ist neuerdings für medicinische Zwecke wieder sehr begehrt und wird in vielen Ländern gegen Gonorrhoe mehr verwendet als das ostindische Oel.

Westaustralisches Sandelholzöl hat E. F. Parry[4]) in mehreren Mustern zur Verfügung gestanden. In der Regel nimmt man an, dass es von Santalum cygnorum stammt, doch gehören auch S. lanceolatum, S. acuminatum und S. persicarum zu den ölliefernden Arten. Die authentischen Muster lieferten folgende Zahlen:

	Spec. Gew. bei 15°	Jodabsorption %	KOH für Ester %
1.	0,9650	200,0	1,46
2.	0,9644	204,5	1,15
3.	0,9632	198,2	1,66
4.	0,9643	197,6	1,35.

Die gemischten Oele gaben nach dem Acetyliren ein Product vom spec. Gew. 0,9723, ebenso riechend wie das von Santalum album. Beim Verseifen gab das acetylirte Product 75,7 % Santalol (ostindisches 90%). Wahrscheinlich ist indessen der wirkliche Santalolgehalt ein anderer, da beim Acetyliren hier noch andere Vorgänge als einfache Esterbildung vor sich gehen. Beim Reduciren mit nascirendem Wasserstoff trat ein angenehmer Frucht-

1) Pharm. Ztg. 1899, No. 30.
2) Ber. von Schimmel u. Co., April 1899.
3) ebenda, October 1899. 4) Chem. and Drugg. Vol. LIII 1898, No. 967.

geruch auf, der Verf. hält es daher für wahrscheinlich, dass das in Deutschland hergestellte „Santalolum purum" ein reducirtes Oel sei. Uebrigens scheint beim Reduciren die Essigsäure nicht ohne Einfluss zu sein. Der Verf. giebt zum Schluss das Vorkommen des Baumes in Australien an, woraus hervorgeht, dass das Sandelholz im Westen des Landes sehr verbreitet ist und in hinreichenden Mengen existiert, um zum Ausgangsmaterial für eine lohnende Sandelöl-Industrie zu dienen.

Darstellung von Santalol. Das Oel von Santalum album besteht der Hauptmenge nach (90 %) aus alkoholischen Produkten, die zur Gruppe der Sesquiterpene zählen. Das Oel enthält des weiteren Aether der Sesquiterpene, Aldehyde und andere Verbindungen mit intensivem aromatischen Geruche, deren chemische Natur noch nicht erkannt ist. Das reine Santalol kann nicht durch Destillation der Alkohole gewonnen werden, wohl aber auf folgende Weise. Das ätherische Sandelholzöl wird mit Alkalien verseift und zur Trennung des Alkohols von allen Verunreinigungen und nicht alkoholischen Verbindungen durch Destillation unter vermindertem Drucke oder unter Anwendung von überhitztem Wasserdampfe rectifizirt. Man löst 6 kg Sandelöl mit 0,6 kg Kaliumhydrat in 2 kg Alkohol von 90 % und kocht 2—3 Stunden. Nach Entfernung des Alhohols und Alkalis wird das verseifte Oel mehrmals fractionirt übergetrieben. Das so gereinigte Product ist farblos, riecht nach Sandelöl, siedet bei 303—306° und hat ein specifisches Gewicht von 0,979—0,980 bei 15°. Es löst sich in 3 Teilen Alkohol von 70 %. Von dem gewöhnlichen Sandelholzöl unterscheidet es sich durch seinen schwachen Geruch und seine vollständige Durchsichtigkeit. Franz. Pat. 285317. Heine & Co.[1]), Leipzig.

Nach C. Kleber[2]) besteht das *Sassafrasöl* aus 80 % Safrol, 10 % Pinen und Phellandren, 6,8 % Rechtscamphor, 6,5 % Eugenol, kleinen Mengen eines Kohlenwasserstoffes $C_{15}H_{24}$ und 2,7 % Rückstand und zeigt also grosse Aehnlichkeit mit dem Campheröle. Nicht selten findet sich auch japanisches Campheröl als Sassafrasöl im Handel. Das frisch destillirte Oel ist farblos, wird aber an der Luft und im Licht allmählich gelb, röthlich oder selbst braun. Das specifische Gewicht schwankt zwischen 0,7 und 0,8. Das Oel ist rechtsdrehend, zwischen + 2° und + 4°, um so weniger, je höher das spezifische Gewicht ist. Die Thatsache, dass das Oel hauptsächlich aus Safrol besteht, ist die Ursache, weshalb in jedem Frühling Sassafrasöl mit abnormem specifischen Gewicht auf dem Markt erscheint; dass im Winter auskrystallisirende Safrol bildet eine schwere Lage auf dem Grunde des Gefässes, die sich mit dem übrigen Oel schwierig mischt. Das dem oberen Theile des Gefässes entstammende Oel erhält dadurch natürlich ein ganz anderes specifisches Gewicht. Stamm und Rinde enthalten nur

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 805.
2) Americ. Journ. of Pharm. 1899, Jan., S. 27.

Spuren des Oeles, die Wurzel meist weniger als 1 %, dagegen die Wurzelrinde nicht weniger als 6—9 %. Es giebt auch ein Oel aus den Blättern, das aber nicht in den Handel kommt. Die frischen Blätter liefern davon nur 0,028 %. Dieses Oel ist frisch grüngelb, im Alter röthlich braun; es hat ein specifisches Gewicht von 0,78, dreht stärker nach rechts und hat einen an Citronenöl erinnernden Geruch. Es soll Citral, Geraniol und Linalool enthalten; auch finden sich Essigsäure- und Baldriansäureester der beiden letzteren; ferner Pinen und Phellandren in gleicher Menge als im Oel der Rinde, ein zu den aliphatischen Terpenen gehörender Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$ und in dem höchst siedenden Antheile ein paraffinähnlicher Körper vom Schmelzpunkt 58°.

Zur Gehaltsbestimmung des Senföles führt Grützner das Isosulfocyanallyl in Thiosinamin über, oxydirt dieses mit Natriumperoxyd und bringt die entstandene Schwefelsäure als Baryumsulfat zur Wägung. Um die Gewichtsanalyse zu vermeiden, kann man zur Fällung der Schwefelsäure eine Normal-Chlorbaryumlösung benutzen, in einem Theile der zu einem bestimmten Volumen aufgefüllten Flüssigkeit den Ueberschuss des Baryumchlorids durch Sodalösung fällen, das Bariumcarbonat mit Salzsäure zersetzen und den Ueberschuss mit Natronlauge titriren. Auf Grund der bei den Analysen gefundenen Zahlen kommt Grützner zu dem Schluss, dass als reines Senföl ein solches mit 28,60 % Schwefel (entsprechend 88,48 % Isosulfocyanallyl) anzusehen sei, und dass der bis dahin als Norm angenommene Schwefelgehalt von 30 % zu hoch sei [1]).

Oleum Sinapis. Eine Gehaltsbestimmung, zu welcher nur 0,084 g Senföl nöthig sind, wurde von J. Gadamer [2]) angegeben: Man bereitet sich zunächst aus dem Oele 100 g Senfspiritus. 5 cc desselben (= 4,2 g) werden in einem 50 cc-Messkolben mit 25 cc $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung und 5 cc Ammoniakflüssigkeit versetzt und gut verschlossen 24 Stunden stehen gelassen. Sodann füllt man bis zur Marke auf, filtriert 25 cc klar ab, fügt 4 cc Salpetersäure und einige Tropfen Ferrisulfatlösung hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammonlösung bis zur Rothfärbung, wozu nicht mehr als 4,5 cc und nicht weniger als 4,1 cc letzterer Lösung gebraucht werden sollen, was einem Gehalte von Allylsenföl von 92,6 bis annähernd 100 % entspricht. 2 Mol. Silbernitrat = 1 Mol. Senföl: $C_3H_5 . NCS + 3NH_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S + NC . NHC_3H_5 + 2NH_4 . NO_3$.

Gadamer's [3]) weitere Untersuchungen haben zu einer Abänderung der angegebenen Prüfungsvorschrift geführt. Es kann nämlich bei ungenügendem Zusatz von Silbernitrat intermediär eine fast unlösliche Verbindung von Thiosinamin mit Silbernitrat ($C_4H_8N_2S . AgNO_3$) entstehen, die sich dem Silbersulfid untermengt

1) Durch Pharm. Centralh. 1899, 676.
2) Archiv der Pharm. 1899, 110. 3) ebenda 372.

und die maassanalytische Bestimmung des Senföls als ungenau erscheinen lässt. Wird hingegen ein grösserer Ammoniaküberschuss angewendet, so bildet sich höchstwahrscheinlich die leicht lösliche Verbindung $C_4H_8N_2S . 2AgNO_3$, welche dann durch Ammoniak in Silbersulfid etc. zerlegt wird. Demgemäss ist die erwähnte Prüfung nach folgender Vorschrift auszuführen: „5 cc der Lösung des Senföls (= 4,2 g Senfspiritus) werden in einem Messkolben von 100 cc Inhalt mit 50 cc $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung und 10 cc officin. Ammoniakflüssigkeit versetzt und wohl verschlossen 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Auffüllen zur Marke dürfen 50 cc des klaren Filtrates, nach Zusatz von 6 cc officin. Salpetersäure und 1 cc Ferriammonsulfatlösung, nicht mehr als 17,15 und nicht weniger als 16,6 cc $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammonlösung bis zur eintretenden Rothfärbung verbrauchen". Der Gehalt des Senföls an Allylsenföl soll mithin 92,5 bis 100 % = 29,90 bis 32,32 % Schwefel betragen. Ein Mindestergebniss von 28,6 % Schwefel, wie es Grützner für Senföl festgelegt wünscht, befürwortet Gadamer auf Grund vieler Gehaltsprüfungen nicht.

Sternanisöl. Die Unterschiede, welche in neuerer Zeit an Sternanisöl zu beobachten waren, führt J. C. Umney[1]) auf Grund einiger Mittheilungen von J. L. Simon[2]) darauf zurück, dass es sich nicht um Oele aus den Früchten, sondern um solche Oele handelt, welche durch Destillation der Blätter und Zweigenden des Sternanis gewonnen werden. Die Destillation dieser Oele ist zuerst von den Eingeborenen des Po-Sé-Districtes betrieben worden, scheint jetzt aber sehr in Aufnahme zu kommen. Umney untersuchte mehrere dieser Blätter-Oele, die sich im Geruch wenig vom Sternanisfrüchte-Oel unterscheiden; das specifische Gewicht wurde bei 15.5° zu 0.9878, das Drehungsvermögen zu + 1° ermittelt. Der grösste Unterschied zeigte sich im Erstarrungspunkt, da die anormalen Oele häufig noch nicht bei + 8° erstarrten. Die fractionirte Destillation ergab, dass sie grössere Mengen Anisaldehyd enthielten, der sich sonst erst bei längerer Aufbewahrung durch Oxydation von Anethol im Anis- und Sternanis-Oel bildet und dann zur Erniedrigung des Erstarrungspunktes Veranlassung giebt. Umney hält es nicht für unmöglich, dass der Unterschied im Geruch des Anis- und Sternanis-Oeles ebenfalls durch kleine Mengen Anisaldehyd, die sich in letzterem finden, verursacht wird.

Sternanisöl. Nach Schimmel & Co.[3]) muss unter allen Umständen im Handel daran festgehalten werden, Sternanisöl nur nach einem bestimmten Erstarrungspunkte, der keinesfalls unter 15° C. liegen darf, zu kaufen.

Oleum Carvi. Zur Bestimmung des Carvongehaltes wendet J. Walter[4]) die Methode von Kremers und Schreiner[5]) an.

1) Chemist and Drugg. 1899, I, 323. 2) ebenda 1898, II, 875.
3) Sch. u. Co. Bericht 1899, April. 4) Chem. Ztg. 1899, Rep. 264.
5) Pharm. Centralh. 1896, 764.

Er destillirt jedoch das gebildete Oxim nicht ab, sondern titrirt das unzersetzte Hydroxylamin nach Zufügen von überschüssigem Natriumbicarbonat mit Jod zurück; das Hydroxylamin muss in salzsaurer Lösung angewendet werden, weil andernfalls höhere Werthe sich ergeben. Verf. fand in 2 Mustern Kümmelöl 48,48 bis 49,05 bez. 53,26—53,89 % Carvon, welche Mengen noch als normal gelten können, da der Spielraum für gutes Kümmelöl zwischen 50 und 60 % Carvon liegt.

Corianderöl. Terpenfreies Corianderöl zeigt nach Haensel ein specifisches Gewicht von 0,8829 bei 15° C., während die isolierten Terpene ein solches von 0,8535 bei 15° C. besitzen [1]).

Heracleumöl. Gelegentlich der Destillation von Heracleumöl aus den Früchten von Heracleum sphondylium wurde aus dem Octylalkohol, welcher in diesem Oele von Zincke nachgewiesen ist, durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure der Octylaldehyd dargestellt. Dieser bisher noch unbekannte Aldehyd besitzt einen kräftigen, an Oenanthol erinnernden Geruch. Durch die Bisulfitverbindung gereinigt, siedet er bei 10 mm Druck bei 60—63°. Das spez. Gewicht beträgt 0,827 bei 15°. Die mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure nach der Doebner'schen Reaktion erhaltene Octyl-β-Naphtocinchoninsäure bildet feine weisse Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 234° schmelzen. Mit Jodphosphonium verbindet sich Octylaldehyd zu einer im gereinigten Zustande bei 114.5° schmelzenden Verbindung [2]).

Ueber die Gegenwart von Estragol im Kerbelöl; von Eug. Charabot und L. Pillet [3]). Bei der Wasserdampfdestillation von 36 kg frischer Kerbelsamen (Chaerophyllum sativum) erhielten Verf. 4,25 g eines hellgelben Oeles von schwach anisartigem, an Estragonöl erinnerndem Geruch. Da in diesem Oel die Gegenwart von Estragol, p-Methoxyallylbenzol (I) vermuthet wurde, bemühten sich die Verf., letzteres in das isomere p-Methoxypropenylbenzol, das Anethol (II)

$$\text{I.}\quad C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH=CH_2}{OCH_3}\qquad \text{II.}\quad C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH-CH_3}{OCH_3}$$

umzuwandeln, das durch seinen Schmelzpunkt und seine Oxydationsprodukte leicht identifiziert werden kann. Das Oel wurde zu diesem Zweck mit der vierfachen Menge konz. alkoholischer Kalilauge 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die Reaktionsmasse dann in Wasser gegossen und das sich abscheidende Oel mit Aether extrahirt. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung besass in der That einen deutlich ausgeprägt anisartigen Geruch und erstarrte zu einer Krystallmasse von Anethol, das nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther bei 20—21° schmolz und durch Ueberführung in Anisaldehyd identifizirt wurde.

1) Bericht von Heinr. Haensel, Pirna 1898, Octob.
2) Ber. von Schimmel & Co. 1899, April.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21, 368—370.

Vetiveröl. Ein Vetiveröl, das längere Zeit in einem Zinkgefäss gestanden hatte, schied Krystalle aus, welche als das Zinksalz einer organischen Säure erkannt wurden. Aus diesem in Freiheit gesetzt und mehrfach als Alkohol umkrystallisiert, gab sie sich durch den Schmelzpunkt 61 ° und durch ihr sonstiges Verhalten als Palmitinsäure zu erkennen. Es scheint demnach diese Säure ein Bestandtheil des Vetiveröles zu sein [1].

Zittwerwurzelöl. Rhizoma Zedoariae enthält ätherisches Oel in einer Menge von 1 %, welche Ausbeute sich nach der Rektification auf 0,8 % verringerte. Das Zittwerwurzelöl besteht aus 2 verschiedenen ätherischen Oelen: einem leichten und einem schweren, im Wasser untersinkenden Oel. Das Verhältniss dieser beiden Oele zu einander war 1,1 : 0,9, d. h. 2 Gewichtstheile Zittwerwurzelöl bestanden aus 1,1 Gewichtstheil leichtem und 0,9 Gewichtstheilen schwerem Oel. Das leichte Oel hat eine hellgrüne, das schwere eine dunkelblaugrüne Farbe. Die Verschiedenheiten beider Oele ergeben sich aus den folgenden Aufzeichnungen:

	Leichtes Zittwerwurzelöl	Schweres Zittwerwurzelöl
Specifisches Gewicht bei 15° C. . .	0,9515	1,0322
Polarisation 100 mm-Rohr bei 20° C.	+ 9,70	+ 23

Aus dem schweren Zittwerwurzelöl schieden sich beim Stehen Krystalle aus die nach mehrmaligem Umkrystallisiren blendend weiss wurden und eine federartige Form besitzen. Auf 100 kg verarbeitete Zittwerwurzel kommen 4,8 g dieser Krystalle [2]).

Hyacinth „Schimmel & Co.“ Künstliches Hyacinthenöl. Schimmel & Co. ist es gelungen, das Aroma der Hyacinthenblüthe künstlich wiederzugeben. Das Product verkörpert den Hyacinthgeruch in denkbar höchster Konzentration und besitzt dabei den natürlichen Duft der frischen Blüte in vollendetster Weise. Am besten tritt die täuschende Aehnlichkeit mit dem natürlichen Hyacinthengeruche hervor, wenn man einige Tropfen einer alkoholischen Lösung auf Papier verdunsten lässt und dann den Geruch mit einer frischen Hyacinthenblüthe vergleicht [3]).

Terpineol kommt nach Schimmel & Co. neuerdings vielfach stark verunreinigt in den Handel. Zwei Producte zeigten einen Wassergehalt von 7—8 %, eine Folge mangelhafter Fabricationsweise. Ferner enthielten sie 1—2 % Terpene, die den Geruch wesentlich beeinträchtigen. Die specifischen Gewichte waren 0,942 und 0,941, während reines Terpineol ein solches von 0,937—0,938 besitzt. Den Wassergehalt kann man leicht an der Löslichkeit in Petroläther erkennen. Wasserfreies Terpineol ist in jedem Verhältniss in Petroläther klar löslich, während schon ein geringer Wassergehalt eine milchige Trübung erzeugt. Ferner muss von

1) Bericht von Schimmel & Co. 1899, April.
2) Bericht von Haensel, Pirna 1899, Octob.
3) Bericht von Schimmel & Co. 1899, Octob.

einem reinen Tepineol verlangt werden, dass es frei von Bestandtheilen sei, die unter 216,5 ° sieden [1]).

Terpineol. Unter den Namen „Muguet“ oder „Terpineol-Muguet“ erhielten Schimmel & Co. ein Product zur Begutachtung vorgelegt, das zum Preise von 30 Mk. in den Handel gebracht wird. Durch den Geruch konnte schon festgestellt werden, dass man es mit einem Terpineol zu thun hatte, welches durch einen Zusatz von Ylang-Ylang-Oel parfümiert worden war. Die chemische Untersuchung bestätigte dies. Es wurde gefunden: spec. Gew. 0,942 bei 15 °, optische Drehung — 0 ° 32′ bei 20 °. Reines Tepineol ist ganz inactiv, Ylang-Ylang-Oel hingegen zeigt eine Linksdrehung bis zu — 45 °; die beobachtete Drehung von — 0 ° 32′ spricht also für die Anwesenheit des genannten Oeles. Da diese Beobachtung allein nicht ausreichend erschien, wurden 50 g des „Muguet“ mit n/2 alkoholischer Kalilauge verseift und eine Verseifungszahl von 1,5 gefunden. Aus der Verseifungslauge wurde auf bekannte Weise die Säure abgeschieden; dieselbe war fest und schmolz nach mehrfachem Sublimiren bei 120—121 °, es lag also Benzoesäure vor, die aus den in dem Ylang-Ylang-Oel enthaltenen Benzoesäure-Estern stammt. Der Gehalt des „Muguet“ an Ylang-Ylang-Oel beträgt ungefähr 1 % [2]).

5. *Alkaloïde.*

Die Constitution und die Synthese wichtiger Alkaloïde [3]).

Ein neues Reagens auf Alkaloïde. Nachweis von Opium. Ein gegen mehrere Alkaloïde sehr empfindliches Reagens, welches noch nicht bekannt sein dürfte, hat Mecke in einer Auflösung von seleniger Säure in conzentrirter Schwefelsäure (ca. 0,5 g in 100 g) gefunden. Das Reagens verhält sich zu den reinen Pflanzenbasen wie folgt:

Tabelle siehe folgende Seite.

Dieser Tabelle ist zu entnehmen, dass sich das Reagens zum Nachweis von Colchicin, Digitalin, Veratrin und besonders der Opiumalkaloïde (Codeïn, Morphin, Narceïn, Narcotin, Papaverin, Thebaïn und Apomorphin) eignet; das Verhalten der letzteren wurde näher geprüft, indem zunächst die Empfindlichkeit dieser Reaction im Vergleich zu den charakteristischen, bereits bekannten festgestellt wurde. Dabei zeigte es sich, dass dieses Reagens von grösserer Empfindlichkeit ist, als die übrigen; dieselbe tritt aber mehr hervor, wenn, wie in der Praxis, die Basen verunreinigt sind; hier hat es den Vorzug (besonders bei Morphin und Codeïn), dass die betreffende Färbung sofort und in der Kälte eintritt; nicht selten wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure ~~durch die be-~~

1) Bericht von Schimmel & Co. 1899, Octob. 2) ebenda April.
3) Pharmac. Centralh. 1899, 84, 115, 239, 371, 381.

	in der Kälte	beim Erhitzen
Aconitin		
pur. pulv. . .	fast farblos, gelblich	hellbraun-violett
deutsches . .	ebenso	ebenso
pur. crist. . .	farblos	ebenso
Apomorphin .	dunkelblau-violett	allmählich dunkelbraun
Atropin	farblos	fast farblos
Brucin	gelbroth	citronengelb
Chinin	farblos	hellbraun
Cocaïn	farblos	rosagelb
Codeïn	von blau schnell in smaragd-grün, später in anhaltendes Oliv übergehend	stahlblau, dann braun
Coffeïn	farblos	farblos
Colchicin . . .	intensiv-citronengelb	gelblich-braun
Coniin	farblos	farblos
Delphinin . . .	tief rothbraun	braun
Digitalin . . .	gelb, sofort in digitalisroth übergehend, allmählich verblassend	blauviolett, dann braun
Morphin	kurze Zeit blau, dann intensiv u. bleibend blaugrün-olivgrün	braun
Narceïn	schwach grünlichgelb, dann violett	dunkelviolett
Narcotin . . .	grünlich-stahlblau, später kirschroth	kirschroth
Nicotin	gelblich	gelblich
Papaverin . .	grünlich-dunkelstahlblau, dann tief violett (Methylviolett)	intensiv, dunkel-(methyl-)violett
Physostigmin	bräunlich-gelb	schwach braunroth
Picrotoxin . .	fast farblos	gelblich-braun
Solanin	röthlich-gelb	grau-braun
Strychnin . . .	farblos	farblos
Thebaïn . . .	tief-orange, allmählich verblassend	dunkelbraun
Veratrin . . .	citronengelb, später olivgrün	bräunlich-violett

gleitenden Extractivstoffe die charakteristische Färbung ganz verdeckt, besonders bei Roth, das durch die Verunreinigungen leicht in Braun übergeführt wird und nicht mehr von diesem zu unterscheiden ist, während das durch das Reagens bei Codeïn und Morphin hervorgerufene Grün noch sehr deutlich in der gebräunten Lösung zu erkennen ist. Mischt man z. B. 1 cc des Reagens mit einem Tropfen Opiumtinctur (= 0,003 g Opium), so entsteht eine intensiv rein grüne Lösung. Verf. spricht sich schliesslich dahin aus, dass eine Auflösung von seleniger Säure in concentrirter Schwefelsäure ein sehr empfindliches Reagens auf Opiumalkaloïde sei. Durch die Morphin- und Codeïnreaction kann Opium noch dann nachgewiesen werden, wenn dies mit anderen Reagentien wegen geringer oder verunreinigter Substanz nicht mehr möglich ist[1]).

Eine geschichtliche und kritische Besprechung der *Methoden*

1) Ztschr. f. öff. Chem. 1899, 16.

zur maassanalytischen Bestimmung der Alkaloïde veröffentlichte O. Linde[1]).

Titrimetrische Bestimmung der Alkaloïde in Drogen. Im vorigen Jahre hatten Gordin und Prescott ein titrimetrisches Verfahren zur Alkaloïdbestimmung ausgearbeitet, welches sich auf die Umwandlung der Alkaloïde in Perjodide gründet. Später wurde das Verfahren verallgemeinert, so dass es sich mutatis mutandis zur Werthbestimmung fast aller alkaloïdreichen Drogen (mit Ausnahme von Ipecacuanha) heranziehen lässt. Will man hierbei die Alkaloïde mittelst $^1/_{10}$ Jodlösung als Jodide bestimmen, wie dies von den Verf. für Atropin, Strychnin, Emetin, Hydrastin, Morphin u. a. m. vorgeschlagen worden ist, so dient folgende Tabelle zur Berechnung der Alkaloïde aus dem gebundenen Jod.

Alkaloid.	Niederschlag	1 cc $^1/_{10}$ J. = ? g Alkaloïd
Atropin	$C_{17}H_{23}NO_3HJ . J_3$	0,00361
Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3HJ . J_3$	0,00948
Strychnin	$C_{21}H_{22}N_2O_2HJ . J_6$	0,00556
Brucin	$C_{23}H_{26}N_2O_4HJ . J_6$	0,00655
Strychnin u. Brucin zusammen	—	0,00605
Emetin	$C_{28}H_{40}N_{20}O_5HJ . J_7$	0,006
Hydrastin	$C_{21}H_{21}NO_6HJ . J_5$	0,00764
Coffeïn	$C_8H_{10}N_4O_2 . HJ . J_4$	0,00485

Nunmehr scheinen Gordin und Prescott ihre Arbeiten zu einem vorläufigen Abschluss gebracht zu haben. Sie fassen ihre Meinung über die Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden zur Alkaloïdbestimmung schliesslich dahin zusammen: die gravimetrische Bestimmung ist im Prinzip zwar sehr einfach, bietet aber den Nachtheil, dass die Entfernung von nicht alkaloïdischen Stoffen mehrere Ausschüttelungen u. s. w. und viel Zeit beansprucht. Dabei werden natürlich die Fehlerquellen vermehrt, abgesehen davon, dass auch das schliesslich zur Wägung gelangende Alkaloïd nicht immer rein ist. Die alkalimetrische Bestimmung ist überall zu bevorzugen, wo sie sich ohne Gefährdung der Genauigkeit anwenden lässt. Bekanntlich verbinden sich aber nicht alle Alkaloïde schnell und glatt mit Säuren, sodass der Farbenumschlag nicht immer scharf zu erkennen ist. Auch ist die Feststellung des Endpunktes der Reaction von dem persönlichen Ermessen des Beobachters nicht selten abhängig. Dies sind Thatsachen, welche die sonst sehr exacte alkalimetrische Bestimmung vielfach unzweckmässig erscheinen lassen, die sich aber nach der weiter unten beschriebenen Methode der Verf. in vielen Fällen beseitigen lassen. Die jodometrische Bestimmung endlich gründet sich, soweit Alkaloïde in Betracht kommen, welche constante, in einem Ueberschuss

1) Archiv d. Pharmac. 1899, 172, 892.

des Lösungsmittels unlösliche Jodide bilden, auf die exacten rechnerischen Ergebnisse, welche die chemischen Formeln der gebildeten Niederschläge bedingen. Man bedarf zur Ausführung dieser Methode nur ganz gebräuchlicher, überall vorhandener Reagentien, kann in saurer Lösung arbeiten und wird weder durch Ammoniak oder andere alkalisch reagirende Verbindungen gestört.[1]).

Die alkalimetrische Bestimmung der Alkaloïde mittelst Phenolphtaleïns gelingt unter Vermeidung der weiter oben angeführten Fehlerquellen nach Versuchen von Prescott und Gordin, wenn man die auf irgend eine Weise ausgeschiedenen Alkaloïde mit überschüssiger $^1/_{20}$-N.-Salzsäure von bestimmtem Gehalt aufnimmt, dann Wagner's oder Mayer's Reagens zufügt, tüchtig schüttelt, bis das Alkaloïd ausfällt, bis zu einem bestimmten Volumen auffüllt, filtrirt und nun in einem aliquoten Theil des Filtrats den Ueberschuss der Säure mit Alkali und Phenolphtaleïn zurücktitrirt. War Wagner's Reagens zur Fällung gebraucht worden, so muss vor der Titrirung durch Thiosulfat entfärbt werden. Der Farbenumschlag tritt scharf ein, da jeder störende Einfluss des Alkaloïds oder anderer organischer Stoffe durch die Präcipitation und Filtration beseitigt ist. Absolut genau ist die Methode allerdings nicht, da die Alkaloïde durch die genannten Reagentien nicht immer absolut quantitativ gefällt werden. Für praktische Zwecke soll das Verfahren aber vollkommen genügend sein. Als Anhaltspunkte für die Berechnung geben die Verf. folgende Zahlen: je 1 cc $^1/_{20}$-N.-HCl entspricht 0,0137 g Morphin, 0,0184 g Hydrastin, 0,0160 g Strychnin, 0,0102 g Coffeïn, krystallisirt, 0,0146 g Cocaïn und 0,0139 g Atropin. Nicht anwendbar ist die Methode zur Bestimmung von Berberin und Colchicin[2]).

Acidimetrische Bestimmung der Alkaloïde. Man stellt sich nach E. Falières[3]) eine Lösung von ammoniakalischem Kupferoxyd her, in dem man 10 g Kupfersulfat in $^1/_2$ l Wasser löst, Ammoniak unter Umrühren zusetzt, bis der Niederschlag wieder vollständig gelöst ist und auf 1 l auffüllt. Man stellt dann den Titer gegen $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure. Zur Bestimmung werden 0,1 g Alkaloïd und 20 cc $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure in ein enges cylindrisches Gefäss gethan, und nach der Lösung Kupferlösung bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Das Volum der verbrauchten Kupferlösung entspricht der freien Säure. Aus der Differenz mit 20 cc erhält man die gebundene Säure und damit die Menge des Alkaloïdes.

Ueber die Brauchbarkeit des Chloroforms zu Alkaloïdbestimmungen sagt E. Schmidt[4]) in einer gelegentlichen Randbemerkung: „Das Chloroform ist ohne Weiteres nicht als ein indifferentes Lösungsmittel für Alkaloïde zu betrachten. Sowohl bei der Darstellung von Alkaloïden der verschiedensten Art, als auch

---

1) Amer. Journ. of Pharm. 1899, Nr. 10 und 11.
2) Pharm. Archives 1899, Nr. 10. 3) Chem. Ztg. 1899, 609.
4) Arch. der Pharm. 1899, Nr. 8.

bei deren quantitativer Bestimmung in narkotischen Extracten und Drogen habe ich seit einer Reihe von Jahren die Beobachtung gemacht, dass die durch Ausschüttelung mit Chloroform aus alkalischen Lösungen erhaltenen Basen, nach dem vollständigen Abdestilliren des Lösungsmittels im Wasserbade, mehr oder minder chlorid- und zum Theil auch chloroformhaltig waren".

Anwendung von Chloralhydrat bei Alkaloïdbestimmungen. Anknüpfend an die Arbeiten von W. Lenz, welche die Vorzüge der Anwendung des Chloralhydrats als Lösungsmittel bei mikrochemischen Untersuchungen und Alkaloïdbestimmungen darlegen, sowie an die denselben Gegenstand behandelnden Versuche von Mauch nahm E. Schaer[1]) von Neuem Gelegenheit, auf die ausgedehnte Verwendbarkeit des Chloralhydrats bei der Prüfung und Werthbestimmung von Drogen u. s. w. hinzuweisen. Nach seinen Erfahrungen wird sich die Anwendung des genannten Lösungsmittels namentlich dann empfehlen, wenn Pflanzenbasen in Drogen mit gleichzeitigem höheren Gehalt an Harzen, ätherischem Oel, Milchsaft, bezw. Gummiharz u. s. w. zu bestimmen sind, da auch diese letztgenannten Substanzen zu denjenigen organischen Stoffen gehören, welche von concentrirteren Chloralhydratlösungen leicht aufgenommen werden. Besonders wichtig ist dabei der bereits früher von Mauch aufgestellte Satz, dass die wässrige Chloralhydratlösung die einzige Flüssigkeit ist, welche nicht nur die freien Pflanzenbasen, sondern auch deren Salze mit grosser Leichtigkeit ohne Veränderung auflöst, so dass beispielsweise das reine Morphin schon in der fünffachen Menge 80 %iger Chloralhydratlösung, das Morphinhydrochlorid aber in 2,5 Th. dieser Lösung vollkommen löslich ist. Bei allgemeiner Ausnutzung dieser äusserst werthvollen Thatsachen würde sich aus der Chlorallösung, welche also entweder das natürliche Alkaloïdsalz der Droge oder ein anderes durch Zusatz einer bestimmten Säure gebildetes Alkaloïdsalz und daneben grössere Mengen von Harz oder von Pflanzengummi, bezw. Stärke enthält, wenigstens ein Theil des ersteren durch Wasserzusatz oder ein Theil der letztgenannten Stoffe durch Alkoholzusatz ausfällen lassen, falls damit eine Erleichterung oder Verbesserung der Extractions- und Bestimmungsmethode erzielt werden kann. In den Fällen, wo reichlichere Mengen von Pflanzenfetten und Pflanzenwachs die Pflanzenbasen und analoge Substanzen einhüllen und deren Extraction erschweren, würde die concentrirte weingeistige Chloralalkoholatlösung in Frage kommen können, da dieselbe nach den Beobachtungen von Mauch namentlich die fetten Oele sehr leicht löst, aber auch feste Fette und Wachsarten anzugreifen vermag. Nur dann, wenn die Bestandtheile der Milchsäfte im engeren Sinne des Wortes, d. h. kautschuk- oder guttaperchaähnliche Substanzen, in erheblicher Menge neben Alkaloïden vorkommen, würde das Chloral keinen Vortheil versprechen, da grade diese Stoffe dem eminenten Lösungsver-

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1899, 88, 8.

mögen der concentrirten Chloralhydrat- und Chloralalkoholatlösungen so gut wie ganz widerstehen.

Die Silicowolframsäure als Reagens für Alkaloïde; von Gabriel Bertrand[1]). Die Silicowolframsäure als solche oder in Form ihrer Alkalisalze ist nach den Untersuchungen des Verf. ein ausgezeichnetes Reagens auf Alkaloïde; sie bildet gut definirte, vollkommen beständige Salze. Eine 5 %ige Lösung der genannten Säure, $12\,WoO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$, ruft in genügend concentrirten, kalten Alkaloïdsalzlösungen meistens flockige, manchmal pulverige und selbst krystallinische Niederschläge von weisser bis gelber Farbe hervor. Sie sind fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser. Nach dem Trocknen bei 30° halten sie je nach dem vorhandenen Alkaloïd eine gewisse Menge Wasser zurück, von dem wenigstens ein Teil bei 120° entweicht. Diese Niederschläge sind nach der allgemeinen Formel: $12\,WoO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot 4$ Alkaloïd $+ nH_2O$ zusammengesetzt. Das Pyridinsalz: $12WoO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot 4C_5H_5N + H_2O$ ist krystallinisch und wird bei 120° wasserfrei. Das Morphinsalz: $12\,WoO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot 4C_{17}H_{19}NO_3 + 9H_2O$ ist ein lachsfarbenes, amorphes Pulver, das bei 120° noch 2 Moleküle Wasser zurückhält. Das Strychninsalz: $12WoO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot 4C_{21}H_{22}N_2O_2 + 8H_2O$ ähnelt dem vorigen, besitzt eine hellgelbe Farbe, hält aber bei 120° nur 1 Mol. Wasser zurück. Erhitzt man den silicowolframsauren Alkaloïdniederschlag in der Flüssigkeit, in welcher er sich gebildet hat, so verliert er unmittelbar eine gewisse Menge Wasser. Die so erhaltenen neuen Hydrate, die auch direct durch Fällen in der Wärme gewonnen werden können, sind äusserst feine, langsam sich absetzende Pulver, die bei gewissen Alkaloïden bedeutend besser sichtbar sind, als die in der Kälte gefällten Hydrate. Fügt man z. B. zu 5 cc einer Lösung von Aconitinsulfat 1 : 50000 1—2 Tropfen des Reagens hinzu, so erhält man nur eine sehr schwache, opalescirende Trübung. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so wird sie klar und scheidet dann beim Erkalten einen pulverförmigen äusserst feinen Niederschlag ab, der noch als Trübung bei einer Verdünnung von 1 : 70—80000 erkennbar ist. Bei einer Veratrinlösung ist der Unterschied der beiden Hydrate noch augenfälliger. Während eine Lösung von 1 : 10000 in der Kälte kaum noch eine Reaction gibt, tritt diese nach dem Erhitzen und Wiederabkühlen selbst noch in einer Verdünnung von 1 : 130000 deutlich als Trübung hervor. Zur Ermittelung der Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaction bei den hauptsächlichsten Alkaloïden wurden zu 5 cc der Alkaloïdlösung 1—2 Tropfen des Reagenses und ebensoviel 10 %iger Salzsäure hinzugefügt. Die Alkaloïde sind in zwei Gruppen eingeteilt; in der ersten verhalten sich beide Hydrate gleich, in der zweiten sind die nach dem Erhitzen und Wiederabkühlen gebildeten Silicowolframsäureniederschläge besser sichtbar.

---

1) Compt. rendus 128, 742—45.

I. Gruppe:		II. Gruppe:	
Coniïn	1 : 8000	Aconitin	1 : 80000
Morphin	1 : 16000	Veratrin	1 : 180000
Theobromin	1 : 18000	Brucin	1 : 150000
Nicotin	1 : 20000	Strychnin	1 : 200000
Narceïn	1 : 30000	Narcotin	1 : 200000
Codeïn	1 : 40000	Chinin	1 : 500000
Atropin	1 : 50000	Chinidin	1 : 500000
Caffeïn	1 : 50000	Cinchonin	1 : 500000
Cocaïn	1 : 200000	Cinchonidin	1 : 500000

Trotz der Beständigkeit der silicowolframsauren Alkaloïdsalze werden sie dennoch durch Oxydationsmittel leicht angegriffen. Infolge dessen lassen sich in gewissen Fällen mit diesen Niederschlägen direct die characteristischen Farbenreactionen der Alkaloïde ausführen, z. B. die des Strychnins mit der Mischung aus H_2SO_4 und Kaliumbichromat, die des Morphins mit dem Fröhdeschen Reagens. Ein weiterer Vortheil bei der Verwendung der Silicowolframsäure zum Nachweis der Alkaloïde beruht in der Leichtigkeit, mit welcher man die freien Alkaloïde aus den Niederschlägen regeneriren kann. Diese Niederschläge werden nämlich durch verdünnte Alkalien, selbst durch Ammoniak in der Kälte sofort zersetzt.

Chinabasen. Geschmacklose Chininverbindungen. Amer. Pat. Nr. 637839 für vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co. in Frankfurt a. M. Gegenstand des Patentes sind Derivate der Chinaalkaloïde, welche fast geschmacklose, weisse Pulver darstellen, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, aber nur schwer in Wasser und Ligroïn, und deren Salicylsäureverbindungen in Aether sehr leicht löslich sind. Dieselben entsprechen, im Falle Chinin verwendet wird, der allgemeinen Formel $CO<^{C_{20}H_{23}N_2O_2}_{X}$, worin X den Rest einer Aminbase darstellt [1]).

Geschmacklose Chininpräparate stellt man nach einem amerikanischen Patente (E. W. Grove) dadurch her, dass man die Chininpräparate mit einer in der Mundflüssigkeit unlöslichen Substanz überzieht. (Uebergiessen mit ätherischer Lösung von Wachs [?] [2]).

Ein lösliches Präparat aus Chinin und Coffeïn. Das Verfahren zur Darstellung eines vollkommen in Wasser löslichen Präparates, welches Chinin und Coffeïn enthält, besteht darin, dass man 2 Gewichtstheile salzsaures Chinin und 1 Gewichtstheil Coffeïn in warmem destillirtem Wasser löst und die Lösung bei Zimmertemperatur in offenen Gefässen auskrystallisiren lässt. Hierauf mischt man die getrockneten Krystalle mit dem halben Gewicht eines Gemisches aus 2 Theilen salzsaurem Chinin und 1 Theil Coffeïn, löst wieder und lässt abermals auskrystallisiren. Amer. Pat. 625886. A. Kreidmann, Altona [3]).

---

1) Chem.-Ztg. 1899. 2) Pharm. Centralh. 1899.
3) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 526.

Die *Isomerien in der Cinchoningruppe* haben Zd. H. Skraup[1]) beschäftigt. Derselbe kam zu dem Schlusse, dass manche der in der Litteratur beschriebenen Basen zu streichen sind; so sind Apocinchonin, Allocinchonin, Apoisocinchonin und Isoapocinchonin im Wesentlichen mit einander identisch.

Ueber Pseudocinchonin und das Verhalten von Hydrochlorcinchonin. Durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Cinchonin entstehen neben den additionellen Verbindungen noch andere Basen, die für Isomere des Cinchonins gehalten wurden. Dieselben wurden von Hesse früher als Pseudocinchonin und α-Isocinchonin bezeicht. F. v. Arlt[2]) unterwarf nun diese Basen einer eingehenden Untersuchung. Er ging von dem sauren salzsauren Cinchonin ($C_{19}H_{22}N_2O[HCl]_2$) aus. Dieses behandelte er in geeigneter Weise mit concentrirter Salzsäure. Je nach der eingehaltenen Temperatur erhielt er verschiedene Mengen Hydrochlorcinchonin-Dichlorhydrat, rohem Pseudocinchonin und einer ätherleichtlöslichen Base (α-Isocinchonin). Das erstere scheidet sich nach Concentration der salzsauren Lösung ab, die beiden letzteren fallen auf Zusatz von Ammoniak aus und werden auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Aether oder verdünntem Alkohol getrennt. Das sogenannte „Pseudocinchonin" untersuchte der Verf. in erster Linie. Es gelang ihm, dasselbe vollständig rein zu erhalten. Er fand den Schmelzpunkt der von ihm gereinigten freien Base bei 267°, im Gegensatze zu den Angaben von Hesse, der denselben wesentlich niedriger fand. Dieses völlig reine „Pseudocinchonin" erwies sich nun aber nach genauen Untersuchungen als vollständig identisch mit Cinchotin. Es hatte genau dieselben physikalischen Eigenschaften, die in den Schmelzpunkten und Löslichkeitsverhältnissen zum Ausdruck kommen, wie dieses; auch die zum Vergleiche herangezogenen chlorwasserstoff- und jodwasserstoffsauren Salze zeigten sowohl die gleichen Schmelzpunkte, als auch denselben Krystallwassergehalt, so dass Zweifel an der Identität des Pseudocinchonins von Hesse mit Cinchotin ausgeschlossen erscheinen. Aus den Mutterlaugen des vermeintlichen salzsauren Pseudocinchonins gelang es dem Verf., noch zwei verschiedene Basen abzuscheiden. Die eine derselben hält er auf Grund seiner Beobachtungen für das Allocinchonin, das von Lippmann und Fleissner zuerst beschrieben wurde. Die andere spricht er als δ-Cinchonin an, obgleich ihre Eigenschaften von den Angaben, die Jungfleisch und Léger sowie v. Cordier machen, etwas abweichen. Weiterhin untersuchte v. Arlt die oben erwähnte ätherleichtlösliche Base, die er unter Benutzung dieser Eigenschaft von dem Pseudocinchonin getrennt hatte. Er fand, wie dies auch schon von Hesse angegeben wurde, dass dieselbe allerdings α-Isocinchonin enthalte, dass aber, was seither übersehen wurde, β-Isocinchonin ebenfalls darin vorhanden ist, welches zu isoliren ihm gelang. Dann stellte er noch fest, dass letzteres

1) Chem. Ztg. 1899, 500. 2) Monatsh. f. Chemie XX, 425—449.

reichlicher entsteht, wenn die Salzsäure auf Cinchonin bei höherer Temperatur einwirkt, was ja mit der Beobachtung, dass α-Isocinchonin bei 140—150° vollständig in β-Isocinchonin übergeführt werden kann, in nahe Beziehung zu bringen ist. Verf. führte nun noch an dem Hydrochlorcinchonin Spaltungen aus, einmal mit alkoholischer Kalilauge und einmal mit Silbernitrat und stellte fest, dass jedesmal dieselben Basen entstehen, aber in anderen Mengenverhältnissen. Alles zusammengefasst ergibt sich, dass bei der Spaltung mit Aetzkali weniger ätherschwerlösliche Base entsteht, als bei der Spaltung mit Silbernitrat, dass man jedoch im ersteren Falle ein Gemisch von Allocinchonin mit nicht unerheblichen Mengen einer höher schmelzenden Base erhält, die vielleicht Tautocinchonin ist, im zweiten Falle jedoch fast nur Allocinchonin. Von der im Aether leicht löslichen Base erhält man bei der Kalispaltung gegen 80 %, bei der Silbernitratspaltung aber viel weniger. Bei der Kalispaltung sind von den ätherlöslichen Basen circa 44 %, bei der Silbernitratspaltung circa 28 % α-Isocinchonin. Was für eine Base neben diesem noch vorhanden ist, konnte nicht festgestellt werden.

Cocabasen. Ueber Cocaïn sprach C. Günther[1]) in der Februarsitzung der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft, indem er zunächst die Mac-Lagan-Reaction kritisirte. Bekanntlich soll bei dieser Reaction nach Alkalischmachen der Lösung des Cocaïns durch Ammoniak reines Cocaïn beim Peitschen der Flüssigkeit mit einem Glasstabe einen reichlichen Niederschlag geben, während bei verunreinigten Cocaïn die Reaction ausbleibe. Günther fand dagegen, dass aufs sorgfältigste gereinigtes Cocaïn die Reaction nicht gab, während gerade das aus den letzten Mutterlaugen gewonnene, nur oberflächlich gereinigte Cocaïn die Reaction zeigte. Die zur Aufklärung dieser wiederholt beobachteten Thatsache unternommenen Arbeiten führten zur Auffindung einer Base, welche aus dem Cocaïn des Handels isolirt werden konnte. Diese Base bedingt wahrscheinlich den Eintritt der Mac-Lagan-Reaction, während dem reinsten salzsauren Cocaïn die Eigenschaft nicht zukommt, 1 : 1000 gelöst, nach Zusatz von Ammoniak sich krystallinisch auszuscheiden. Die Base schmilzt bei 110—111° (Cocaïn bei 97—98°); sie wirkt wie reinstes Cocaïn, sie giebt die Mac-Lagan-Reaction selbst bei einer Verdünnung von 1 : 2500 und verursacht reinem, die Mac-Lagan-Reaction nicht gebendem Cocaïn zugesetzt, dass dieses nunmehr die Reaction 1 : 1000 giebt. Die beiden Basen krystallisiren gemeinsam in vollkommen einheitlich erscheinenden, wasserhellen, prismatischen Krystallen. Die 111°-Base löst sich in Wasser im Verhältniss von 1 : 2500 bis 1 : 3000, sie ist in sämmtlichen von Günther versuchten Lösungsmitteln schwerer löslich, als Cocaïn; ihr Drehungsvermögen gleicht dem des Cocaïns. Beim Behandeln der Base mit Salzsäure spaltet sich Benzoësäure ab, sie enthält somit die Benzoylgruppe. Die Gold-

1) Ber. pharm. Ges. IX, 1899, Nr. 2.

chlorid- und Platinchloriddoppelsalze gleichen denen des Cocaïns. Die weiteren analytischen Bestimmungen ergaben, dass in der Base ein Homologon des Cocaïns, ein Methylcocaïn vorliegt. Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse liess sich die Formel $C_{18}H_{23}NO_4$ berechnen. Sie ist ein Aethylbenzoylekgonin, bei welchem das Aethyl in der Carboxylgruppe steht. Um den Körper als verschieden vom Cocäthylin zu charakterisiren, stellte Günther chemisch reines Cocäthylin dar; es schmolz bei 108—109°, ist daher ein von der 111° Base verschiedener Körper, der mit dieser isomer ist. Die physiologische Wirkung der 111°-Base stimmt mit der des Cocaïns vollkommen überein. Nach allem hält Günther von der Mac-Lagan-Reaction nur die Forderung für berechtigt, dass eine Lösung von 0,1 g salzsaurem Cocaïn in 85 cc Wasser auf Zusatz von 0,2 cc Ammoniakflüssigkeit in der Ruhe klar bleibt.

Cocaïnidin, ein neues Coca-Alkaloïd. Die Mittheilungen, welche Fr. Günther über die von ihm im Cocaïn entdeckte neue Base machte, haben G. L. Schaefer[1]) veranlasst, die Ergebnisse experimenteller Studien zu veröffentlichen, die ebenfalls geeignet sind, die Mac Lagan'sche Reaction zu erklären und eine unerwartet schnelle Bestätigung der Günther'schen Befunde bilden. Günther (siehe oben) hat eine bei 111° schmelzende Base aus dem Cocaïn isolirt, die sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln bedeutend schwerer löst, als letzteres und seiner Meinung nach als ein Isomeres des Cocaethylins anzusprechen ist. Ihre physiologische Wirkung ist von der des Cocaïns kaum verschieden, und ihre Schwerlöslichkeit bedingt die Mac Lagan'sche Reaction. Weniger präcis, aber doch deutlich genug, dass man die Identität beider Entdeckungen annehmen darf, beschrieb auch Schaefer eine neue Base des Cocaïns, die er vorläufig Cocaïnidin nennt. Dieselbe findet sich in fast allen Handelssorten des Cocaïns, ist dem Cocaïn sehr ähnlich, schmilzt aber höher als dieses und löst sich wesentlich schwerer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Seine Salze dagegen sind leicht in Wasser und Alkohol löslich. Die physiologische Wirkung des Cocaïnidins soll im Allgemeinen der des Cocaïns gleich sein, nur als Anaestheticum soll es etwas schwächer wirken. Eine Prüfung des Cocaïns auf diese und andere fremde Basen gründet Schaefer auf die vor Jahren schon von Metzger[2]) gemachte Beobachtung, dass Cocaïn in salzsaurer Lösung durch Chromsäure und Chromate nahezu quantitativ ausgefällt wird, wodurch es sich von vielen anderen Alkaloïden scharf unterscheidet. Metzger hatte seiner Zeit bereits unter Bezugnahme hierauf eine Identitätsreaction für Cocaïn formulirt, die er als bedeutend schärfer als die Permanganatreaction bezeichnete. Schaefer ergänzte nun die Beobachtungen Metzger's insofern, als er feststellte, dass sich die Chromate des Cocaïns etwa 1 : 500, die der übrigen in Frage kommenden Basen (auch des Cocaïnidins)

1) Amer. Drugg. 1899, 191. 2) Pharm. Ztg. 1889, No. 92.

erst 1:5000 in salzsaurem Wasser lösen. Er empfiehlt desshalb folgendes Prüfungsverfahren: 0,05 g Cocaïn. hydrochloric. löst man in 20 cc Wasser, fügt erst 5 cc einer 3%igen Chromsäurelösung und dann 5 cc 10%iger Salzsäure zu und mischt. War das Cocaïnsalz rein, so bleibt die Mischung klar. Entsprechend der Menge der etwa vorhandenen Nebenbasen entsteht im anderen Falle mehr oder weniger schnell ein orangefarbener Niederschlag. Nach Controlversuchen von Squire[1]) gaben alle sogen. reinen Marken von Cocaïn. hydrochloric. die beschriebene Reaction mit Chromsäure, ebenso auch das Schaefer'sche Cocaïnidin. hydrochloric. Die Mac Lagan'sche Reaction dagegen konnte nach fünf Minuten langem, tüchtigem Umrühren der Cocaïnidinlösung nicht beobachtet werden, ebenso wenig nach 2stündigem Stehen. Erst nach Reduction der vorgeschriebenen Menge des Lösungsmittels auf die Hälfte trat eine Trübung und nach weiterer Concentration ein deutlicher Niederschlag auf. Aus diesem Verhalten schliesst Squire, dass das von Schaefer gefundene Cocaïnidin nicht identisch sein könne mit der von Günther beschriebenen neuen Cocabase. Für diese Annahme spricht auch der Umstand, dass der durch die Mac Lagan'sche Reaction aus einer Lösung von Cocaïnidin. hydrochloric. erhaltene, gewaschene und getrocknete Niederschlag bereits bei 94° schmolz, während die Günther'sche Base den Schmelzpunkt 110—111° zeigt.

Die neuen Methoden der Cocaïnprüfung, wie sie auf Grund der Arbeiten von Günther und Schaefer in Vorschlag gebracht worden sind, haben durch E. Merck[2]) eine kritische Beleuchtung erfahren, die ihren practischen Werth sehr in Frage stellt. Wenn E. Merck das etwaige Vorkommen der von Günther entdeckten neuen Cocabase auch nicht leugnet, so weist er an der Hand scheinbar einwandfreier Versuche doch nach, dass die Mac Lagan'sche Reaction nicht durch ein fremdes Alkaloïd, sondern entsprechend den bisherigen Annahmen, durch das Cocaïn selbst hervorgerufen wird. Gleichzeitig corrigirt Merck die Angaben Günther's über den Löslichkeitskoefficienten des Cocaïns dahin, dass derselbe etwa 1:2590 beträgt, nicht 1:704. Die von Schaefer vorgeschlagene Chromatprobe ist nach Merck desshalb nicht zu brauchen, weil bei derselben je nach der Concentration der Salzsäure und dem Alter der Chromsäurelösung ungleiche Resultate erzielt werden.

Ueber die Ammoniakprobe des Cocaïnum hydrochloricum nach Mac-Lagan; von C. F. Boehringer & Söhne[3]). Verff. haben die Angaben Günthers nachgeprüft und I. ein grösseres Quantum Blätter getrennt von der übrigen Fabrikation verarbeitet und auf die neue Base selbst gefahndet, indem sie a) einen Theil des bei der Verarbeitung der Blätter erhaltenen Rohbasengemenges auf die Anwesenheit eines Aethylalkoholrestes prüften, b) das aus dem

---

1) Chem. and Drugg. 1899, 641. 2) Pharm. Ztg. 1899, No. 42.
3) Pharm. Centralh. 1899, S. 393.

Rohbasengemenge dargestellte salzsaure Cocaïn durch Umkrystallisiren und theilweise Neutralisation auf Anwesenheit der Günther'schen Base untersuchten, c) die von der Bereitung des salzsauren Cocaïns abfallenden Laugen derselben Prüfung unterwarfen. Sie konnten nun sowohl in dem Rohbasengemenge, als auch in dem salzsaurem Cocaïn keine Base constatiren von höherem Schmelzpunkte als dem des Cocaïns, dagegen haben sie in den Laugen vom salzsauren Cocaïn eine sehr geringe Menge einer Base vom Schmp. 104—106° aufgefunden. Auch die Anwesenheit eines Aethylalkoholrestes konnten sie nicht nachweisen. Sie haben dann II. auch noch Laugen der synthetischen Darstellung des Cocaïns auf die Günthersche Base geprüft. In diesen fanden sie allerdings eine höher als Cocäthylin schmelzende Base, deren Untersuchung bis jetzt noch nicht beendet ist, sie werden später auf dieselbe zurückkommen. Ferner haben sie III. gewöhnliche Handelswaare, wie oben unter I. b) beschrieben, untersucht und kamen zu demselben negativen Ergebniss. Ausserdem bereiteten sie sich IV. chemisch reines salzsaures Cocaïn aus Benzoylecgonin und alkoholfreiem Methylalkohol und fanden, dass dasselbe, entgegen den Vermuthungen Günthers, die Mac-Lagansche Probe mit ausgezeichneter krystallinischer Abscheidung hält.

Die Haltbarkeit wässriger Lösungen von salzsaurem Tropacocaïn und salzsaurem Cocaïn[1]). In letzter Zeit sind mehrfach Anfragen über das Verhalten des Tropacocaïns bei der Darstellung sterilisirter Lösungen ergangen. Hierzu sei zunächst erwähnt, dass neutrale Lösungen sich anscheinend beliebig lange Zeit ohne irgend welche weitere Vorkehrungen unverändert erhalten. Ebenso haltbar erwiesen sich die Lösungen beim Erhitzen. Nicht allein, dass dieselben nach Sterilisirung im strömenden Wasserdampf stets zur vollen Zufriedenheit wirkten, sondern man kann sie auch längere Zeit am Rückflusskühler im stärksten Sieden erhalten, ohne dass sie sich verändern. Die Haltbarkeit des Tropacocaïns ist also eine so grosse, dass man seine Lösungen zur Sterilisirung unbedenklich längere Zeit kochen kann. Salzsaures Cocaïn zeigte sich viel weniger widerstandsfähig. Nach einviertelstündigem Kochen einer 10 %igen Lösung fällte Merck die wieder erkaltete Flüssigkeit mit Soda und schüttelte das unverändert gebliebene Cocaïn mit Aether aus. Durch Kochen entstandenes Benzoylecgonin musste als in Aether unlöslich in der wässerigen Lauge zurückbleiben. Diese wurde daher mit überschüssiger Natronlauge versetzt und behufs Isolirung der Benzoësäure erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten etwas Benzoësäure hinterliess, wodurch eine partielle Zersetzung des Cocaïn erwiesen ist.

Die Sterilisation von Cocaïnlösungen, welche nach Merck zu vermeiden ist, weil das Cocaïn. hydrochloric. beim längeren Kochen

---

1) E. Merck's Bericht über 1898.

mit Wasser sich theilweise zersetzt, scheint nach rein physiologischen Versuchen von A. Legrand[1]) doch nicht ganz zu verwerfen zu sein. Legrand fand in allen Fällen, das nach 25 Minuten langer Sterilisation im Autoclaven bei 104° eine 1 %ige Lösung von Cocaïn. hydrochloric. ihre Wirkung durchaus nicht geändert hatte, während über freiem Feuer erhitzte Lösungen sowohl in chemischer als auch in physiologischer Beziehung nicht unwesentliche Aenderungen aufwiesen. Man sterilisire also, wenn es verlangt wird, Cocaïnlösungen im Dampftopf bei etwa 105°.

Basen der Harnsäuregruppe. Als Reagens auf Coffeïn eignet sich nach Archettti[2]) eine Kaliumferricyanürlösung mit $^1/_2$ ihres Volumens Salpetersäure bis zum Sieden erhitzt und dann mit Wasser verdünnt. Dieselbe giebt in Berührung mit Xanthin und (Xanthinderivaten, z. B. Coffeïn) einen Niederschlag von Berliner Blau.

Theobrominum-Natrium salicylicum. Das Diuretin des D. A.-B. ist bekanntlich ein Doppelsalz aus Theobrominnatrium und Natriumsalicylat, ebenso wie das Uropherin aus Theobrominlithium und Lithiumsalicylat (oder -Benzoat) besteht. Die Formel desselben wurde bekanntlich schon im Laufe des vorigen Jahres durch v. Sztankay revidirt und zu $C_7H_8N_4O_2NaOH.C_6H_4OHCOONa$ angegeben. Eine Verbindung des reinen Theobromins mit einem Alkalisalz, analog dem Coffeïnnatriumsalicylat oder -Benzoat (D. A.-B.) scheint bisher nicht dargestellt worden zu sein. A. v. Sztankay[3]) hofft, diese Aufgabe gelöst zu haben. Er beschreibt ein Präparat von der voraussichtlichen Formel $C_7H_8N_4O_2.C_6H_4OHCOONa$, welches er ganz richtig Theobrominum natrium salicylicum nennt, während die Bezeichnung des D. A.-B. für unsere officinelle Doppelverbindung von der Zusammensetzung derselben ein falsches Bild giebt. Die Darstellung dieses Präparates kann man folgendermaassen vornehmen: Man giebt in warm gesättigte wässerige Natronsalicylatlösung Theobromin, wobei sich die Flüssigkeit fortwährend erwärmt, und mischt; bei dieser Behandlung bemerkt man eine rasche, stufenweise Lösung des Theobromins und erhielt endlich einen Punkt, wo die Lösung des Theobromins aufhört. Jetzt bringt man das unlöslich gebliebene Theobromin durch Zugabe der nöthigen Menge Natriumsalicylat in Lösung. Das Präparat bildet ein schön weisses Pulver mit sehr an Theobromin erinnernden Geschmack. Sein Lösungsgrad in Wasser ist geringer als der des Diuretins, auf Platinblech erhitzt, schmilzt es und verbrennt unter Bildung von Carbolsäuredämpfen und Hinterlassung von Natroncarbonat. Mit Wasser gekocht, zerfällt es in seine Componenten; nach dem Abkühlen bemerkte Verf. keine neue Vereinigung. Dieses Theobrominpräparat enthält das Salicylnatrium chemisch gebunden, und zwar, wie schon aus

1) Nouv. Rem. 1899, No. 5. 2) Pharm. Ztg. 1899, No. 55.
3) Pharm. Post. 1899, I.

der Formel ersichtlich ist, je 1 Molekül Theobromin mit 1 Molekül Natriumsalicylat.

Opiumbasen. Zum Nachweis von Morphin und seinen Derivaten eignet sich nach A. Kobert[1]) die von Marquis seiner Zeit für Morphin vorgeschlagene Reaction mit Formaldehydschwefelsäure. Das hierzu nöthige Reagens wird dargestellt, indem man kurz vor der Benutzung 2—3 Tropfen des Formaldehydum solutum mit 3 cc concentrirter Schwefelsäure mischt. Man versetzt diese Mischung dann auf einem Uhrschälchen oder in einer kleinen Porcellanschaale mit der zu prüfenden eingedunsteten oder pulverförmigen Substanz. *Morphin* wird mit dem Reagens im ersten Augenblick purpurroth, dann violett, dann blauviolett, dann fast rein blau. Bringt man die blaue Lösung in ein kleines Reagensglas, so dass die Luft nur geringen Zutritt hat, so hält sich der blaue Farbenton lange Zeit. Vor dem Spektroskop zeigt die blaue Lösung ein auswählendes Absorptionsspektrum, indem nur Orange und Gelb ausgelöscht werden. Dasselbe hält sich viele Stunden unverändert. *Dionin* wird beim Zusatz des Reagens sehr rasch tiefblau und hält sich im engen Reagensglase viele Stunden so. Vor dem Spektralapparate sieht man das Orange und Gelb verdunkelt, aber nicht so intensiv wie beim Morphin. *Codeïn* als freie Base oder als Phosphat färbt sich mit dem Reagens röthlichviolett, dann blauviolett und hält sich lange so. Vor den Spektralapparat gebracht, zeigt es eine Auslöschung von Orange und Gelb. *Heroïn* als freie Base (ein Salz des Heroïns wurde nicht geprüft) färbt sich mit dem Reagens erst rothviolett, dann rasch blauviolett. Vor dem Spektralapparat nimmt man eine Auslöschung des Orange und Gelb, scharfrandig begrenzt, wahr. *Peronin* färbt sich mit dem Reagens rothviolett und bleibt so viele Stunden. Diese Lösung löscht von den Farben des Spektrums vom Gelb ab nach rechts hin Alles aus. Verdünnt man mit concentrirter Schwefelsäure, so sieht man, dass Gelb, Grün, Blau, Indigo und Violett gleichmässig von der Verdunkelung betroffen werden. Hier ist also kein eigentliches Absorptionsband vorhanden. *Methylphenmorpholin*, sowohl als freie Base als auch als salzsaures Salz, werden von dem Reagens intensiv roth gefärbt. Diese prachtvoll rothe Lösung hält sich im Reagensgläschen viele Stunden. Vor dem Spektralapparat erkennt man, dass das Orange nur verdunkelt, das ganze Gelb und Grün aber völlig ausgelöscht werden. Grade diese letzte Substanz hat ein Interesse, da sie ja bei der Zerlegung sowie bei der Synthese des Morphins eine Rolle spielt.

Zur Constitution des Morphins lieferte H. Causse[2]) insofern einen bemerkenswerthen Beitrag, als er glaubt nachgewiesen zu haben, dass das dritte der Sauerstoffatome als Karboxyl, CO, vorhanden ist, nicht in freiem Zustande, wie dies die von Knorr

1) Apoth.-Ztg. 1899, No. 37.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1899, 378.

aufgestellte Constitutionsformel erkennen lässt. Danach würde die Bindung der drei Sauerstoffatome durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$C_{16}H_{17}N \begin{cases} OH \\ OH \\ CO \end{cases}$$

Unter dem Einfluss von nascirendem Wasserstoff verwandelt sich dieses CO in CHOH. Dieses wiederum lässt sich durch Essigsäureanhydrid esterificiren. Es ist in der That Causse auch gelungen, ein Triacetylmorphin von der Formel $C_{17}H_{17}N(C_2H_3O_2)_3H_2O$ darzustellen. Dasselbe krystallisirt + 1 H_2O, schmilzt im Hydratzustande bei 155° und als Anhydrid bei 158°. Es bildet weisse, in kaltem Wasser, Aetzalkalien oder Alkalicarbonaten unlösliche, in Methyl- und Aethylalkohol lösliche Krystalle. Seine Salze dagegen sind sehr leicht löslich und desshalb schwer in krystallinischem Zustande zu erhalten.

Diacetylcodeïn von der Formel $C_{17}H_{18}N(CH_3O)(C_2H_3O_2)_2$ erhielt Causse (l. c.) durch Behandlung des Codeïns mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkpulver, wie bei der Darstellung des Triacetylmorphins. Dasselbe krystallisirt in wasserfreien, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 123 bis 124°. Es ist unlöslich in Wasser, in Alkohol, Aether und Chloroform jedoch bedeutend leichter löslich als das Triacetylmorphin. Bei der Behandlung mit CH_3J oder C_2H_5J erhält man Jodmethyldiacetylcodeïn ($C_{22}H_{27}NO_5CH_3J$) bezw. Jodäthyldiacetylcodeïn ($C_{22}H_{27}NO_5C_2H_5J$), beides gut krystallisirende Verbindungen, von denen die erstere bei 230°, die letztere bei 245° schmilzt.

Ueber die thermischen Eigenschaften des Morphins und seiner Salze berichtete E. Leroy[1]) in der Pariser Academie der Wissenschaften etwa das Folgende: Die Verbrennungswärme von Morphinhydrat ist bei constantem Volumen 2145,2 c, bei constantem Drucke 2146,7 c. Die Hydratationswärme ist für Morphin + H_2O flüssig = + 3,66 c und für Morphin + H_2O gelöst = + 2,10 c. Für die Bildungswärme des krystallisirten Morphinhydrates wurden + 111,9 c, für das wasserfreie Morphin + 108,24 c berechnet. Hierauf hat Verf. die Neutralisationswärme des schwefelsauren, salzsauren, salpetersauren, essigsauren und oxalsauren Morphins bestimmt. Die Lösungswärmen untersuchte Verf. ebenfalls; er kommt zu dem Schlusse, dass Morphin eine einsäurige Base ist, welche Lakmus bläut. Andererseits verhält sich Morphin wie ein einatomiges Phenol. Verf. hat ferner die thermischen Verhältnisse bei der Behandlung des Morphins durch Kalium und Ammoniak beobachtet. Das durch diese Reagentien gefällte Morphin ist identisch mit dem krystallisirten Morphinhydrat.

Zur Keimabtödtung in Morphinlösungen bemerkte Welmans[2]) nochmals, dass ein Kochen, sogar ein Erwärmen auf 40° C. oder Schütteln der Lösung bezw. des Lösungsgefässes in der

1) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 14. 2) Pharm. Ztg. 1898, 908.

warmen Hand unzulässig sei, da in allen diesen Fällen das weniger wirksame Oxydimorphin entsteht, welche Bildung sich durch die bräunlichgelbe Farbe der Morphinlösungen verräth; bekanntlich hindert auch ein Glycerinzusatz die Umsetzung nicht. Cocaïn- und Atropinlösungen können hingegen ohne Einbusse an ihrer Wirksamkeit auf 60 bis 62° erwärmt werden.

Codeïnum phosphoricum. Da der Nachweis der Base in 5 %ige Lösung mit Kalilauge oftmals nicht gelingt, giebt Dietze[1]) folgende Prüfungsvorschrift: „Der Zusatz eines Tropfens (0,05 cc) Kalilauge zu 10 cc einer Codeïnphosphatlösung (1 + 9) bewirkt eine vorübergehende weissliche Trübung, weiterer Zusatz von 10 bis 12 Tropfen (0,6 cc) Kalilauge und gelindes Erwärmen aber einen weissen Niederschlag."

Darstellung von Alkyläthern des Morphins. Das Verfahren besteht darin, dass man einen neutralen Phosphorsäurealkylester auf eine geeignete Lösung von Morphin wirken lässt, wobei dessen ersetzbarer Alkylwasserstoff durch ein Metall ersetzt ist, dessen Hydroxyd alkalische Reaction besitzt. Amer. Pat. 623789, Ernst Kauder, Darmstadt[2]).

Verfahren zur Darstellung von Methylmorphin und Aethylmorphin. Die leicht eine Alkylgruppe abgebenden neutralen Schwefelsäureester eignen sich besonders zur Darstellung aliphatischer Morphinäther bei grosser Leichtigkeit der Reaction und vorzüglicher Ausbeute. 100 Th. Morphin werden mit 8,5 Th. metallischen Natrium und 700 Th. Alkohol gelöst und 41,6 Th. Dimethylsulfat hinzugefügt. Unter Rühren und durch gelindes Erwärmen wird die Reaction zu Ende geführt. D. R.-P. 102634. E. Merck, Darmstadt[3]).

Dionin. Seit ganz kurzer Zeit ist der Arzneischatz abermals um ein neues Morphinderivat bereichert, das in ärztlichen Kreisen viel von sich reden macht. — Es ist dies das Dionin, das vor den gebräuchlichen Morphinderivaten den Vorzug besitzt, sich unter ganz neutraler Reaction schon im Verhältnis von ca. 1 : 7 in Wasser zu lösen und sich dadurch sehr zu subcutanen Injectionen zu eignen. Das Dionin ist das salzsaure Salz des schon früher beschriebenen Aethylmorphins, des Morphinmonoäthyläthers und entspricht der Formel $\frac{C_2H_5O}{HO}>C_{17}H_{17}NOHCl + H_2O$. Während die in Wasser schwer lösliche Base (100 Th. Wasser lösen nur 0,35 Th. Aethylmorphin) aus stark glänzenden, wohlausgebildeten monosymmetrischen Krystallen von prismatischem Habitus besteht, bildet das Dionin ein weisses, geruchloses, bitter schmeckendes, mikrokrystallinisches Pulver, das bei 123 bis 125° C. schmilzt. Aus seinen wässerigen Lösungen wird es durch die meisten Alkaloïdreagentien schon in sehr grossen Verdünnungen gefällt. Von dem ihm chemisch und pharmakologisch so nahe-

1) Pharm. Post 1899, 158. 2) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 428.
3) Durch Chem. Ind. 1899, S. 204.

stehenden Codeïn unterscheidet es sich durch die bekannten Farbreactionen fast garnicht, wohl aber durch sein Verhalten gegen Ammoniak. In 5 cc einer 10%igen Lösung von Codeïnhydrochlorid wird durch einige Tropfen Ammoniak vom spec. Gew. 0,910 zunächst die Base gefällt, jedoch bleibt der Niederschlag schon bei einem Zusatz von 1 cc Ammoniak dauernd gelöst. Handelt es sich dagegen um Dionin, so wird unter gleichen Lösungsbedingungen die ausgefällte Base nicht wieder gelöst, sondern erst auf Zusatz von 5 cc Ammoniak erfolgt eine momentane Lösung, aus der sich jedoch das Aethylmorphin nach kurzer Zeit wieder krystallinisch abscheidet. Diese Ausscheidung findet selbst bei einer Verdünnung von 1 : 100 noch ganz deutlich statt. Filtrirt man den ausgeschiedenen Niederschlag ab, so zeigt er nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 93° C. Hiermit ist gleichzeitig auch die Identitätsreaction des Dionins gegeben. Hinsichtlich seiner narcotischen Wirkung steht das Dionin dem Morphin weit näher als dem Codeïn; seine günstigen therapeutischen Wirkungen dürften dem Ersatz des Wasserstoffs des Morphinphenolhydroxyls durch die Aethylgruppe zu verdanken sein. Das Dionin wird als schmerzlinderndes und beruhigendes Mittel bei Phthisis, Bronchialerkrankungen, Asthma, Pneumonieen mit grossem Erfolge angewendet. Es entbehrt der unangenehmen Nebenwirkungen, die bekanntermaassen den übrigen Morphinsalzen und -Derivaten eigen sind. Infolge seiner leichten Löslichkeit in Wasser scheint das Dionin auch berufen, dem sauer reagirenden Codeïnphosphat als Mittel bei Entziehungscuren an Morphiumsüchtigen erfolgreiche Concurrenz zu machen. Wenigstens wird es von maassgebender Seite zu diesem Zwecke äusserst warm empfohlen [1]).

Heroïnum hydrochloricum. Neuerdings ist es den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld gelungen, das salzsaure Salz des Heroïns darzustellen. Heroïn. hydrochloricum ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich ausserordentlich leicht (im Verhältnis von 1 : 2) in Wasser löst. Leicht löslich ist dasselbe auch in Alkohol, unlöslich dagegen in Aether und Ligroïn. Die wässerige Lösung reagirt vollkommen neutral und giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Durch seine leichte Löslichkeit in Wasser und neutrale Reaction eignet sich Heroïn. hydrochloricum auch zu subcutanen Injectionen.

Ueber die Giftigkeit des Heroïns; von Erich Harnack [2]). Verf. stimmt Dott und Stockmann vollkommen bei, wenn sie angeben, dass die schwächende Wirkung des Diacetylmorphins (Heroïns) (wie die des Acetylmorphins) auf die Athmung viel bedeutender ist, als die des Morphins, dass das Mittel auch die Herzaction stärker beeinflusst, Salivation und eine Neigung zu Durchfällen veranlasst, sowie auch Muskelzuckungen und heftige Convulsionen erzeugt. Er fügt noch hinzu, dass er auch fibrilläres Muskelzittern beobachtet habe. Die das Heroïn darstellende

---

1) Apoth.-Ztg. 1899, 15. 2) Münch. med. Wchschr. 1899, S. 881.

Firma erklärt neuerdings die Dosis von 0,005 für „zuweilen als etwas zu hoch" und empfiehlt vom leichtlöslichen Heroïnum hydrochloricum 0,003 und eine Tagesgabe von 0,01. Damit stellt sich das Heroïn, sagt Harnack, an die Seite von Acid. arsenicosum und Veratrin, d. h. es gehört zu den giftigsten Substanzen unseres Arzneischatzes.

Zur *Unterscheidung des Heroïns von Morphin und Codeïn* empfiehlt F. Goldmann[1]) die Essigsäure als Aethylester abzuspalten, indem man das Heroïn mit verdünnter Schwefelsäure kocht, dann Aethylalkohol zufügt und nochmals kocht, was das Auftreten von Essigäthergeruch zur Folge hat.

Triacetylmorphin und Oxydation des Morphins; von H. Causse[2]). Verf. führt den Nachweis, dass das dritte Sauerstoffatom des Morphinmoleküls, dem Knorr die Rolle eines Brückensauerstoffes zuspricht und das Vio als Bestandtheil einer ätherartigen Gruppe betrachtet, in Form von Karbonyl — CO — im Molekül vorhanden ist. Es ist ihm gelungen, ein Triacetylderivat des Morphins: $C_{17}H_{17}N(C_2H_3O_2)_3 . H_2O$ darzustellen. Er löste zu dem Zweck 10 g Morphin in 150 g Essigsäureanhydrid, fügte 10 g wasserfreies Natriumacetat und die gleiche Menge Zinkpulver hinzu und erhitzte die Mischung am Rückflusskühler bis zur völligen Auflösung des Zinks. Das aus der Reactionsmasse isolirte, rohe Triacetat wurde durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt. Es krystallisirt in farblosen Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 115° entweicht. Es schmilzt in wasserhaltigem Zustand bei 155°, wasserfrei bei 158°. In alkoholischer Lösung zeigt es ein specifisches Drehungsvermögen von $\alpha[D] = -180°$. Es ist unlöslich in Wasser, ätzenden oder kohlensauren Alkalien in der Kälte, löslich in Methyl- und Aethylalkohol, vor allem in der Hitze. Eisenchlorid, selenige Säure und HNO_3 geben keinerlei Farbenreaction. Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Bestimmung der Acetylgruppen stimmten auf die oben angegebene Formel. Die Salze des Triacetylmorphins sind sehr leicht löslich und schwer in krystallinischer Form zu erhalten mit Ausnahme des Oxalates, das in seidenglänzenden, büschelförmigen Nadeln krystallisirt. Die Bildung des Triacetylmorphins könnte man mit der Annahme erklären, dass der bei der Einwirkung der Essigsäure auf das Zink sich bildende Wasserstoff in statu nascendi die CO-Gruppe zur CHOH-Gruppe reducirt, welch' letztere durch Essigsäureanhydrid esterificirt wird. Das Vorhandensein einer CO-Gruppe im Morphinmolekül geht ferner aus dem Verlauf der Oxydation des Morphins durch Jodsäure hervor, wobei auf 1 Mol. Morphin 1 Mol. CO_2 gebildet wurde.

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen über das Morphin hat Verf.[3]) nachgewiesen, dass das Codeïn unter den gleichen

---

1) Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 1899, 118.
2) Compt. rend. 128, 181.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 9, 378.

Bedingungen, unter denen das Morphin ein Triacetylderivat bildet, in ein Diacetylderivat übergeht. Dieses besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}N(CH_3O)(C_2H_3O_2)_2$ und besteht aus farblosen Prismen vom F. P. 123 bis 124°, unlöslich in Wasser; in Alkohol, Aether und Chloroform ist es leichter löslich, als das Triacetylmorphin. Die alkoholische Lösung zeigt ein Drehungsvermögen $\alpha[D] = -150°$. Das Jodmethylat $C_{22}H_{27}NO_5CH_3J$, farblose oder schwach gelb gefärbte Nadeln, wenig löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 230° unter Zersetzung. Das Jodäthylat $C_{22}H_{27}NO_5C_2H_5J$ und das Jodisopropylat $C_{22}H_{27}NO_5C_3H_7J$ sind dem Jodmethylat sehr ähnlich; das erstere schmilzt bei 245°.

Ueber β-Morphimethin. Bei der Darstellung des Diacetylmorphols erhielt E. Vongerichten[1]) als Nebenproduct bei der Spaltung des Methylmorphinhydroxyds mit Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung einer tertiären Base, die sich als β-Morphimethin erwies. Diese entsteht in analoger Weise, wie das β-Methylmorphimethin durch Erhitzen des Codeïnmethylhydroxyds mit Essigsäureanhydrid sich bildet:

$$C_{17}H_{19}NO_3(CH_3.OH) = H_2O + C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3;$$

Morphimethylhydroxyd Morphimetin

das salzsaure Salz der Base erhält man durch Fällung ihres Acetylderivates. Es krystallisirt in feinen weissen Nadeln. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser, in Methyl- und Aethylalkohol. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine kirschrothe Farbenreaction, beim Verdünnen mit Wasser oder beim Erhitzen geht dieselbe in Blau über, bei noch grösserer Verdünnung wird die Lösung grün. Natronlauge fällt eine wässrige Lösung von salzsaurem β-Morphimethin nicht. Diese alkalische Lösung fluorescirt blaugrün, Ammoniak fällt die Base in grünen Flocken aus, die in Aether unlöslich sind. Die freie Base wurde auf Zusatz berechneter Mengen Natriummethylat zur alkoholischen Lösung des Chlorhydrates krystallinisch erhalten. Wird salzsaures Morphimethin mit Natriummethylat (2 Mol. auf 1 Mol.) in Methylalkohol und Jodmethyl (2 Mol.) einige Zeit erhitzt und dann der Alkohol verjagt, so erhält man ein bei 296—298° schmelzendes Jodmethylat, das sich als identisch mit dem Jodmethylate des β-Methylmorphimethins erwies.

Acidylmorphincarbonsäureester werden nach E. Merck (D.R.-P. No. 106718) dargestellt aus den Acidylmorphinen, z. B. Acetylmorphin, Propionylmorphin etc. durch Behandeln mit Chlorkohlenestern und Alkali im molekularen Verhältnis. Man lässt beide Stoffe in der Kälte unter Umschütteln auf eine Suspension des Acidylmorphins in Benzol einwirken, indem man die berechnete Menge Alkalilösung immer nur in kleinen Antheilen zufliessen lässt, um eine Spaltung des Acidylmorphins durch freies Alkali zu vermeiden. Die Umsetzung findet sofort beim Umschütteln statt und die gebildete neue Verbindung löst sich im Benzol,

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XXXII, 2379.

während das als Nebenproduct entstehende salzsaure Alkali sich in der wässerigen Lösung findet. Nach beendigter Reaction hebt man die Benzollösung ab, wäscht und trocknet sie und erhält nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die Acidylmorphincarbonsäureester in fast reinem Zustande. Zur Herstellung von *Acetylmorphincarbonsäureäthylester* wird z. B. 1 kg Acetylmorphin fein gepulvert, in 12 kg Benzol suspendirt und dazu 330 g Chlorkohlensäureester gegeben. In diese Flüssigkeit lässt man unter kräftigem Schütteln 161 g Kali in etwa 10%iger Lösung in kleinen Mengen zufliessen. Wenn alles eingetragen, ist auch der Geruch nach Chlorkohlensäureester verschwunden. Man lässt absitzen und hebt die Benzollösung ab. Nachdem man sie mit Wasser gewaschen und dann getrocknet hat, destillirt man das Benzol ab. Der Ester bleibt in fast reinem Zustande als feste krystallinische Masse zurück. Nach dem Umkrystallisiren aus der drei- bis vierfachen Menge absoluten Alkohols erhält man ihn in schönen glasglänzenden Nadeln oder Prismen, welche bei 150° schmelzen. Durch Behandeln der feingepulverten Substanz mit der genau gemessenen Menge titrirter Salzsäure erhält man das salzsaure Salz in kleinen farblosen Nadeln, welche unter Gasentwickelung bei 185° schmelzen. Sie geben mit Platinchlorid ein Platinsalz, das in gelbrothen Nädelchen krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°. *Acetylmorphincarbonsäuremethylester* wird unter Anwendung von Chlorkohlensäuremethylester gerade so dargestellt, wie der Aethylester. Die Verbindung bildet derbe prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 168°. *Acetylmorphincarbonsäurepropylester* ist ein Analogon der beiden vorhergehenden Ester und krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 120°. Die Verbindungen sollen medicinische Verwendung finden [1]).

Die Darstellungsmethoden der neuerdings Verwendung findenden *Morphinderivate* sowie die Eigenschaften derselben, soweit dieselben in der Litteratur bisher nicht angegeben sind, oder nach den Untersuchungen des Verf. Abweichungen gegen frühere Angaben zeigen, wurden von E. Merck [2]) beschrieben. Die Arbeit erstreckt sich auf eine Reihe von Carbonsäureestern, Säure- und Alkylderivaten des Morphins.

Apomorphinum hydrochloricum crystallisatum et amorphum. Bekanntlich gelangt das salzsaure Apomorphin sowohl in krystallisirter, wie in amorpher Form in den Handel. Ueber den Unterschied der physiologischen Wirkung beider Präparate geben die neuerlichen Studien Guinards interessante Aufschlüsse. Hiernach wirkt das krystallisirte Salz, gleichviel auf welche Weise es beigebracht wird, als Excitans, während das amorphe Präparat in höheren Dosen, intravenös injicirt, sofort nervöse Depression mit Neigung zur Synkope, Gefühllosigkeit, Muskelerschlaffung, Collaps etc. hervorruft. Vom therapeutischen Standpunkte aus ist

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1230.
2) Arch. d. Pharm. 1899, 211.

das krystallisirte Chlorhydrat dem amorphen vorzuziehen, da es weit gleichmässiger wirkt. Sehr bemerkenswerth ist auch, dass man durch rectale Einführung von 0,02 g Apomorphin Erbrechen auslösen kann [1]).

Ueber Stypticin. Mit dem Namen Stypticin hat bekanntlich Martin Freund das Chlorhydrat des von Wöhler entdeckten Cotarnins belegt. Die nahen Beziehungen, welche zwischen Hydrastininchlorhydrat und Cotarninchlorhydrat hinsichtlich ihrer Constitution obwalten:

CH; CH_2O_2; $N<^{Cl}_{CH_3}$; C_6H_2; CH_2; CH_2

Hydrastininchlorhydrat

CH; CH_2O_2; $N<^{Cl}_{CH_3}$; C_6H; CH_3O; CH_2; CH_2

Cotarninchlorhydrat

liessen die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass auch in physiologischer Beziehung eine Verwandtschaft zwischen beiden Präparaten vorhanden sei. Nachdem durch Versuche an Thieren die relative Ungiftigkeit und Ungefährlichkeit des Stypticins nachgewiesen war, wurde es auch bei Menschen applicirt, wobei es sich zeigte, dass das Cotarnin auch physiologisch dem Hydrastinin nahe steht, mithin unter die blutstillenden Arzneimittel zu rechnen ist. Ueber die Wirkung des Stypticins hat in neuester Zeit v. Pradzynski [2]) in Myslowitz Versuche angestellt. Das Stypticin wurde theils per os in Tablettenform, theils subcutan in 10%iger steriler Lösung angewandt. Die beobachtete Maximaldosis betrug bis 2 Tabletten, à 0,05 pro dosi, bis 8 pro die, subcutan wurden 0,4 pro die, resp. 0,2 pro dosi verabfolgt. Das Stypticin wird von E. Merck fabricirt und in den Handel gebracht. Ueber die Prüfung des Präparates macht Freund [3]) folgende Mittheilungen: Das Stypticin ist ein gelbes, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}NO_4Cl$, welches bei 100—105° getrocknet, nur einen minimalen Gewichtsverlust erleidet. Auf dem Platinblech verbrennt es ohne Rückstand; in Wasser ist es sehr leicht mit gelber Farbe klar löslich; auch in absolutem Alkohol löst es sich beim Erwärmen und fällt auf Aetherzusatz krystallinisch wieder aus. Im Schmelzpunktsröhrchen rasch erhitzt, fängt es gegen 180° an sich zu bräunen und zersetzt sich gegen 191 bis 192°; bei langsamer Steigerung der Temperatur beobachtet man den Zersetzungspunkt schon etwas niedriger. 0,1 g Stypticin werden in 3 cc Wasser gelöst, dazu lässt man 3 Tropfen Natronlauge (Ph. Germ. III) laufen. Jeder Tropfen verursacht eine milchweisse Fällung, die beim Umschütteln verschwindet. Aus der klaren Lösung krystallisirt sehr bald, besonders beim Rühren mit einem Glasstab, die freie Base. Dieselbe soll beinahe weiss

1) E. Mercks Bericht über das Jahr 1898.
2) Allgem. Med. Central-Ztg. 1899, No. 42 u. 43.
3) Pharm. Ztg. 1899, No. 50.

aussehen, die überstehende Lauge muss klar und nur schwach gelblich gefärbt sein. Präparate, welche, in der angeführten Weise geprüft, trübe oder stark gefärbte Mutterlaugen geben, enthalten fremde Beimengnngen und sind zu verwerfen. Der Schmelzpunkt der freien Base, welche auf einem Thonscherben an der Luft getrocknet wird, ist von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. Gewöhnlich beobachtet man denselben bei 130—132°. Um den ausserordentlich bitteren Geschmack zu verdecken, bringt die Firma E. Merck-Darmstadt das Präparat auch in linsenförmigen, überzuckerten Tabletten in den Handel. Die Prüfung und Gehaltsbestimmung derselben ist sehr einfach und kann von jedem Apotheker leicht ausgeführt werden. 5 Tabletten werden in einem Reagensglas mit 15 cc lauwarmem Wasser übergossen und unter öfterem Umschütteln so lange (ca. 5—10 Minuten) stehen gelassen, bis sie vollkommen zerfallen sind. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit 10 cc Wasser nach und schüttelt das Filtrat zunächst mit 20 cc Aether, welchen man abtrennt und fortgiesst. Die wässerige Lösung wird wieder mit ca. 20—25 cc Aether überschichtet, durch Zufügen von 2—3 cc Natronlauge (Ph. G. III) die Base in Freiheit gesetzt und letztere sofort in den Aether geschüttelt. Die alkalische Flüssigkeit wird noch 5—6 mal mit je 15—20 cc Aether ausgeschüttelt, bis nichts mehr in demselben hineingeht. Die vereinigten Auszüge werden in einer tarirten Glasschale auf einem warmen Wasserbad concentrirt und — da die Base gegen Wärme sehr empfindlich ist — die letzten Antheile des Aethers durch freiwilliges Verdunsten an der Luft entfernt. Der krystallinische, gelblich gefärbte Rückstand verbleibt dann mehrere Stunden im Exsiccator und wird hierauf gewogen. Es ist zu berücksichtigen, dass bei der Verwandlung der freien Base in das Stypticin theoretisch eine Gewichtszunahme von ca. 8 % eintritt. Wiegt der Rückstand 0,23 g, so entspricht dies 0,23 + 0,0184 g = 0,2484 g Stypticin. Die den Aetherrückstand bildende treie Base schmilzt gegen 128—130° unter Zersetzung. Da, wie schon oben erwähnt, der Schmelzpunkt von der Art des Erhitzens abhängt, so kann man die Base zur Identificirung in eine Verbindung mit constantem Schmelzpunkt überführen. Besonders geeignet ist das jodjodwasserstoffsaure Salz[1]). Löst man den Rückstand in 4—5 cc Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure, so fällt auf Zusatz von Jodjodkalium ein brauner Niederschlag, der nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol glatt bei 142° schmilzt.

Den Methyläther des Laudanins haben Athanasescu und Pictet[2]) dargestellt. Der Aether erwies sich identisch mit dem n-Methyltetrahydropapaverin, welches die Verff. auch auf andere Weise erhielten, indem sie das Chlormethylat des Papaverins mit

---

1) Vgl. Jörgensen, Journ. pract. Chem. (2) 2, 455.
2) Soc. de chim. de Genève d. Chem.-Ztg. 1899.

Zinn und Salzsäure reducirten. Die Beziehungen zwischen dem Laudanin und dem Papaverin sind somit ermittelt.

Ranunculaceenbasen. Ueber *Japakonitin und die Alkaloïde der japanischen Akonitknollen* berichteten Wyndham R. Dunstan und Harold M. Read[1]). Die japanischen Akonitknollen (von Aconitum Fischeri oder A. chinense) sind schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen; die gewonnenen Resultate zeigen indessen wenig Uebereinstimmung. Wright und Lufft beschrieben im Jahre 1879 das krystallinische Alkaloïd aus japanischen Akonitknollen, das „Japakonitin", und gaben demselben die Formel $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$. Ferner liegen Arbeiten von Mandelin, Lübbe, Freund und Beck vor, welche das Japakonitin für identisch mit Akonitin aus Aconitum Napellus halten. Wright und Lufft nahmen an, dass das Japakonitin als das Anhydrid des Akonitins, entstanden aus zwei Molekülen des letzteren, aufzufassen sei. Nach den Untersuchungen von Dunstan und Read ist Japakonitin nicht identisch mit Akonitin, doch sind die Angaben von Wright und Lufft auch nicht zutreffend. Das Japakonitin krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmp. 204,5° C. Pope hat die Krystallformen des Japakonitins, des Akonitins und des Pseudakonitins (aus Aconitum ferox) untersucht und gefunden, dass sie verschieden sind. Das Japakonitin ist unlöslich in Wasser und Leuchtpetroleum, löslich in Aceton, Chloroform, Aether und Alkohol. Cash ist noch mit der Untersuchung der physiologischen Wirkung des Japakonitins beschäftigt; nach den bisherigen Beobachtungen ist dieselbe derjenigen des Akonitins sehr ähnlich. Es enthält vier Methoxylgruppen, eine Acetylgruppe und eine Benzoylgruppe. Die Zusammensetzung wird vorläufig durch folgende Formel illustrirt: $C_{21}H_{29}(OCH_3)_4(CH_3CO)(C_6H_5CO)NO_3$. Von den Salzen des Japakonitins sind die folgenden untersucht worden: das Chlorhydrat, Schmp. 149—150° C., das Bromhydrat Schmp. 172—173° C., das Jodhydrat, Schmp. 207—208° C., das Nitrat, Schmp. 194° C., das Golddoppelsalz, Schmp. 231° C. Alle diese Salze sind linksdrehend. Das optische Verhalten des rechtsdrehenden Japakonitins erinnert an Akonitin, doch ist sein specifisches Drehungsvermögen höher. Durch Alkalien und Säuren wird das Japakonitin gespalten in Essigsäure und ein neues Alkaloïd, welches als „Japbenzakonin" bezeichnet wird. Die Spaltung vollzieht sich nach folgender Gleichung: $C_{34}H_{49}NO_{11} + H_2O = C_{32}H_{47}NO_{11} + CH_3COOH$. Das Japbenzakonin krystallisirt in rektangulären Tafeln und schmilzt bei 182—183° C. Es ist linksdrehend. Die Salze krystallisiren leicht. Es wurden dargestellt und untersucht: das Chlorhydrat, Schmp. 253° C., das Bromhydrat, Schmp. 205° C., das Chlorgolddoppelsalz, Schmp. 228° C., ein farbloses Golddoppelsalz, Schmp. 178° C. Das Japbenzakonin kann weiter gespalten werden in Benzoësäure und Japakonin nach der Gleichung: $C_{32}H_{47}NO_{11} + H_2O = C_{25}H_{43}NO_9 + C_6H_5COOH$. Das Japakonin konnte nicht krystallisirt erhalten

---

1) Pharm. Journ. 1899, 512.

werden. Seine Salze sind schwer krystallisirbar. Das Bromhydrat schmilzt bei 221° C. Das Japakonitin liefert beim Erhitzen Essigsäure und eine neue krystallisirbare Base, das Pyrojapakonitin, $C_{32}H_{45}NO_9$, welches linksdrehend ist. Das Chlorhydrat schmilzt bei 175—176° C. Das Bromhydrat tritt in zwei Formen auf; die eine zeigt den Schmp. 208° C., die andere den Schmp. 241° C., das Golddoppelsalz schmilzt bei 161° C. Bei der Spaltung von Pyrojapakonitin wird Benzoësäure und Pyrojapakonin, $C_{25}H_{41}NO_8$, erhalten. Dieses Alkaloïd, sowie dessen Salze sind nicht krystallisirbar. Das Methyljodid des Japakonitins wird durch Kali zersetzt unter Bildung eines Triacetyl- und eines Monomethylderivates. Die Eigenschaften des Japakonitins sind verschieden von denen des Akonitins und Pseudakonitins, wenn auch gewisse Aehnlichkeiten vorhanden sein mögen.

Eine neue Untersuchung des zuerst von Schneider dargestellten Alkaloïdes aus den Samen von Nigella Damascena, des *Damascenins* veröffentlichte H. Pommerehne[1]). Verf. giebt eine Methode zur Darstellung dieses Alkaloïdes, sowie einige Elementaranalysen, aus denen sich vorläufig die Formel $C_6H_9(OCH_3)_2NO$ ergiebt. Weitere Untersuchungen werden in Aussicht gestellt.

Ueber Hydrastinhexajodid. Das durch Zufügen einer schwachen Hydrastinsalzlösung zu überschüssigem Jod gebildete Hydrastinhydrojodid-pentajodid wird, wie die entsprechende Verbindung anderer Alkaloïde, in das Hexajodid übergeführt. Es ist von Gordin und Prescott[2]) als ein tiefdunkelbraunes Pulver dargestellt worden. In Aether, Benzol oder kaltem Chloroform löst sich das Hydrastinhexajodid nur sehr schwer, besser in heissem Chloroform und in Alkohol, sehr leicht in Aether-Alkohol oder in Chloroform-Alkohol.

Solaneenbasen. In einer Mittheilung über den *Nachweis der mydriatisch wirkenden Basen der Solaneen* weist Sylv. Vreven[3]) darauf hin, dass die Krystallform der mit diesen Basen durch Cadmium-Kaliumjodid, Goldchlorid und Pikrinsäure hervorgerufenen Niederschläge sehr gut zur Unterscheidung der genannten Körper dienen kann. Es gelang ihm, auf diesem Wege in organischem Material, welches bereits in Zersetzung begriffen war, die mydriatisch wirkenden Stoffe mit Sicherheit zu identificiren. Er bestimmte ferner die Schmelzpunkte der mit Cadmium-Kaliumjodid und Atropin, Hyoscyamin, Daturin und Duboisin erzeugten Niederschläge. Der Schmelzpunkt der Atropinverbindung liegt bei 95° C., derjenige der übrigen Verbindungen wurde zu 86—87° C. ermittelt. Die mikroskopischen Bilder sind zum Theil durch Abbildungen veranschaulicht.

Ueber das Solanin; von P. Cazeneuve und P. Breteau[4]). Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Solanins

---

1) Archiv d. Pharm. 1899, 475. 2) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 276.
3) Separatabdruck aus Bull. de l'Acad. Royal de Médecine de Belgique 1899. 4) Compt. rendus 128, 887—90.

existiren zahlreiche, von einander abweichende Angaben. Zwenger und Kind geben den Schmelzpunct zu 240° und die Zusammensetzung zu $C_{43}H_{71}NO_{6}$ an, Kletzinsky fand den gleichen Schmelzpunkt, aber die Formel abweichend zu $C_{21}H_{35}NO_{7}$. Nach Hilger liegt der Schmelzpunct bei 235° und die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{42}H_{87}NO_{15}$. Firbas endlich bestimmte den Schmelzpunct zu 244° und gab dem Solanin auf Grund seiner Analyse die Formel $C_{52}H_{93}NO_{18}$. Aehnliche Widersprüche finden sich in Betreff der Zersetzung des Solanins in Solanidin und Glukose und der Zusammensetzung des Solanidins selbst. Die Verff. haben zur Darstellung des Solanins folgendes Verfahren eingeschlagen: Nicht über 10 cm lange, in der Dunkelheit gewachsene Kartoffelkeime wurden mit der Hälfte ihres Gewichts gelöschten Kalkes verrieben, die Masse bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet und mit kaltem, 93 %igem Alkohol erschöpft. Der alkoholische Auszug wurde dann im Vacuum bei 40—45° zur Sirupconsistenz eingedampft, die beim Erkalten entstandene Krystallmasse mit Aether und Ligroin gewaschen und dreimal aus 95 %igem, siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Verff. erhielten so aus 1 kg Kartoffelkeime 1 g Solanin in Form sehr leichter, seidenglänzender, vollständig farbloser Nadeln, die unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Alkohol waren. Das auf diese Weise dargestellte Solanin zeigte gegenüber Lackmus eine schwach alkalische Reaction und besass den Schmelzpunct 250°. Es verlor bei 105° im Mittel 5,52 % Wasser und ergab bei der Elementaranalyse Zahlen, die auf die Formel $C_{28}H_{47}NO_{10} \cdot 2H_2O$ stimmten. Bei der Hydrolyse mittelst Salzsäure spaltete sich das Solanin in einen krystallinischen, bei 190° schmelzenden, in Aether löslichen Körper, das Solanidin, und einen reducirenden Zucker. Das neue Solanin unterscheidet sich von den früher beschriebenen Producten durch sein Verhalten gegenüber conc. H_2SO_4, HNO_3 und HCl wie folgt: Durch Schwefelsäuremonohydrat färbt es sich schwach gelb; diese Färbung wird von den Rändern her mit der Zeit rosa, schliesslich violett. HNO_3 vom spec. Gew. 1,5 liefert eine farblose Lösung, die sich erst nach sehr langer Zeit schwach rosa färbt. Bei der Berührung mit conc. HCl vom spec. Gew. 1,171 bleibt das Solanin vollständig farblos. Ein Tropfen einer noch warmen Mischung aus 9 Theilen absolut. Alkohols und 6 Theilen Schwefelsäuremonohydrats färbt die Solaninkrystalle hellgrün, während die umgebende Flüssigkeit eine schwach rosa Farbe annimmt.

Als durchaus zuverlässiges und scharfes Reagens zum *Nachweis sehr geringer Mengen Solanin* empfiehlt Bauer[1]) eine Lösung von Tellursäure in mässig verdünnter Schwefelsäure. Dieselbe erzeugt bei gelindem Erwärmen mit dem Alkaloïd auf dem Wasserbade eine intensiv himbeerrothe Färbung, welche 2 bis 3 Stunden bestehen bleibt.

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 99.

Zum Nachweis des Nicotins; von J. Schindelmeiser[1]). Das Nicotin gehörte bisher zu den wenigen Alkaloïden, welche gar keine Farbenreactionen geben, es konnte daher auch schwer von Coniin, mit dem es zugleich isolirt wird, unterschieden werden. Verf. hat neuerdings gelegentlich eine Reaction für Nicotin gefunden, die Coniin nicht giebt. Versetzt man unverharztes Nicotin mit einem Tropfen 30 %igen ameisensäurefreien Formaldehyds und fügt dazu einen Tropfen concentrirter Salpetersäure, so färbt sich die Lösung intensiv rosaroth. Besser ist es, das Gemisch von Nicotin und Formaldehyd einige Stunden stehen zu lassen und erst dann die Salpetersäure zuzusetzen. Bei viel Nicotin ist die Lösung dunkelroth, bei verharztem Nicotin blutroth. Die Färbung tritt noch mit 0,0005 g des Alkaloïds auf. Vortheilhaft ist es, recht wenig Formaldehyd zu nehmen; ein Eindampfen der Mischung von Nicotin und Formaldehyd darf nicht stattfinden. Ebenso gut, wenn nicht besser, gelingt die Reaction, wenn anstatt Formaldehyd concentrirte Ameisensäure genommen wird. Piperidin, Trimethylamin, Pyridin, Chinolin, Picolin und Anilin geben die Reaction nicht; auch gelang es nicht, aus faulem Fleisch Körper zu isoliren, welche die Reaction mit dem Nicotin theilen.

Strychnosbasen. Der Krystallwassergehalt von Strychninum hydrochloricum, der verschieden angegeben wird, meist zu 1½ oder 2 Molecülen, beträgt nach Dott[2]) wahrscheinlich 7 Molecüle auf 4 Molecüle des Salzes. Dott fand, dass durch Trocknen bei 100 oder 110° sämmtliches Wasser dem Strychninhydrochlorid nicht zu entziehen war, es bedurfte hierzu vielmehr längeren Erhitzens auf 130—140°. Sollte das Salz doch mit 2 Mol. H_2O krystallisiren, so nimmt Verf. an, dass es sehr bald in die Verbindung $(B)_4 7H_2O$ übergeht.

Strychninnitrat-Natriumsalicylat gewinnt man nach Conrady[3]) folgendermaassen: in einem Becherglase bringt man 1 Th. Strychninnitrat mit 8 Th. Wasser zusammen, fügt unter gelindem Erwärmen allmählich 2 Th. Natriumsalicylat hinzu und verdampft zur Trockne. Wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser dürfte dieses Präparat für die Zubereitung von Strychninweizen wichtig sein. In gleicher Weise können auch andere Strychnindoppelsalze dargestellt werden. Die analogen Doppelsalze mit Natriumbenzoat oder Natriumcinnamylat bedürfen noch der Bearbeitung.

Brucin haben N. Moufang und J. Tafel[4]) genauer studirt. Die von Dollfus zuerst aufgestellte Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4$ wurde auch von ihnen bestätigt. Das Brucin kann aus Wasser mit 4 und mit 2 Mol. H_2O krystallisiren. Aus Alkohol umkrystallisirt enthielt es 2 Mol. Krystallwasser. Durch Behandlung mit einer alkoholischen Natriumlösung, Zusatz von Wasser, Abdestilliren des Alkohols und Ansäuren mit Essigsäure wurde die Brucinsäure $C_{23}H_{28}N_2O_5 + H_2O$ in gelben Krystallflocken erhalten. Von ver-

1) Pharm. Zentralh. 1899, S. 703. 2) Pharm. Journ. 1899, 1491.
3) Apoth. Ztg. 1899, 492. 4) Liebigs Annal. 1899, 304, 24.

verdünnten Mineralsäuren wird die Brucinsäure leicht gelöst, aber sehr rasch in Brucinsalz übergeführt. Dieselbe Umwandlung erfährt die Säure zum Unterschiede von der Strychninsäure schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösung, wobei sich Brucin ausscheidet. Jodmethylbrucinsäure $C_{24}H_{31}N_2O_5J + H_2O$ wurde erhalten, indem Brucinsäure in einer alkoholischen Natriumäthylatlösung gelöst und dann Jodmethyl hinzugefügt wurde. Das sich ausscheidende Natriumsalz der Jodmethylbrucinsäure, in kalter wässeriger Lösung mit Essigsäure versetzt, scheidet die freie Säure in Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser ab. Das Brucin enthält zwei Methoxyle, wie schon früher festgestellt worden ist. — Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin: Mit 5 %iger Salpetersäure erhielten die Verff. das krystallisirte Nitrat einer Base $C_{23}H_{27}N_3O_7$, die aus der wässerigen Lösung des Nitrates durch Natriumacetat in goldgelben Blättchen gefällt wird. Dieses Nitrobrucinhydrat ist in heissem Wasser nur sehr schwer, aber mit intensiv goldgelber Farbe löslich. Von den übrigen neutralen Lösungsmitteln wird es nicht aufgenommen, dagegen glatt von verdünnten Mineralsäuren, ferner von kohlensauren und fixen Alkalien, sowie von Ammoniak. Bei der Einwirkung warmer 10 %iger Salpetersäure auf Brucin wurde ein ebenfalls krystallisirtes Nitrat erhalten und aus diesem nach der Auflösung in Normalnatronlauge durch Essigsäure das Desmethylnitrobrucinhydrat $C_{21}H_{21}(OH)_2(NO_2)N_2O_3$ in rothgelben Blättchen gefällt. Es ist in den gewöhnlichen neutralen Lösungsmitteln unlöslich, war in Wasser in der Siedehitze mit orangegelber Farbe schwer löslich. Leicht löslich in Eisessig, in Sodalösung, Natronlauge und Barytwasser.

Die Trennung von Brucin und Strychnin; von W. Stoeder[1]). Um den Gehalt an Strychnin und Brucin im Extr. Strychni spir. getrennt von einander zu bestimmen, stellte Verf. nach der Methode von Dunstan und Short und der von Keller Versuche an. Nach der ersteren wird das Strychnin aus der schwefelsauren Alkaloïdlösung durch gelbes Blutlaugensalz als Ferrocyanverbindung gefällt und nach der Behandlung mit Ammoniak mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Keller'sche Methode beruht auf der eigenthümlichen Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin, indem Dinitrobrucin gebildet wird, welches sich in Wasser mit rother Farbe löst und weder durch Aether noch durch Chloroform ausgeschüttelt werden kann, während Strychnin nach Alkalischmachen der Flüssigkeit von Chloroform aufgenommen wird. Ein blinder Versuch mit einer Mischung von reinem Strychnin und Brucin zeigte, dass die Keller'sche Methode den Vorzug verdient. Dieselbe zur Alkaloïdbestimmung des Extractes angewandt, zeigte allerdings wenig Uebereinstimmung mit dem dort gewonnenen Resultat, was in der minderen Reinheit der Extractalkaloïde begründet ist. Es wurden 15 % Gesammtalkaloïde gefunden, welche bei der Titration mit $^1/_{10}$-Normalsäure auf reichlich 12 % reiner Alkaloïde

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1899, Jan.

reducirt wurden. Nach der Ferrocyankaliummethode enthielten diese 53 % Strychnin, nach der Salpetersäuremethode 49,3 % Strychnin.

Verschiedene Alkaloïde. Bebeerin, Buxin und Pelosin, die bekanntlich bisher für identisch gehalten worden sind, hat Scholtz[1]) näher untersucht und dabei gefunden, dass nur die Identität zwischen Bebeerin und Pelosin aufrecht erhalten werden kann. Das aus den Blättern von Buxus sempervirens dargestellte Buxin konnte nicht, gleich dem Bebeerin, durch Methylalkohol in eine krystallisirte Modification übergeführt werden, woraus, da diese Ueberführung für das Bebeerin durchaus characteristisch ist, auf eine Verschiedenheit der beiden Alkaloïde zu schliessen ist. Das aus der amerikanischen Griesswurzel, Radix Pareirae bravae, gewonnene Pelosin hingegen verhält sich in jeder Hinsicht, wie das Bebeerin, so dass die Identität der beiden Basen nicht bezweifelt werden kann.

Cornutinum citricum. Das Cornutincitrat bleibt von den Cornutinsalzen das gefragteste. Ueber seine Löslichkeit in Wasser existiren übrigens verschiedene unrichtige Angaben. Es ist von allen Cornutinsalzen das relativ noch am besten lösliche; klar löst es sich aber nie, sondern stets mit Hinterlassung eines braunen harzigen Rückstandes, der sich schon während der Dastellung dem Salze durch partielle Zersetzung beigesellt und bisher trotz aller mühsamen und langwierigen Versuche nicht zu vermeiden war. Bei der sterilisirten Lösung ist deshalb auch die Gehaltsangabe so zu verstehen, dass 1 g der Lösung die löslichen Theile aus 0,005 g Cornutincitrat enthält[2]).

Corydaldin nennen Dobbie und Lauder[3]) eine durch Oxydation des Corydalins mit Permanganat erhaltene Substanz von der Formel $C_9H_7NO(OCH_3)_2$. Dieselbe löst sich in Wasser, schmilzt bei 175° und enthält zwei Methoxygruppen.

Emetinperjodid, analog den unlängst von Gordin und Prescott dargestellten und zur Werthbestimmung von Drogen herangezogenen Perjodiden des Morphins, Atropins und der Strychnosalkaloïde haben die Verf. nunmehr auch dargestellt[4]), und zwar ein Präparat von der Zusammensetzung $C_{28}H_{40}N_2O_5 . HJ . J_7$. Dasselbe bildet ein dunkelbraunes, in Benzol, Aether und Chloroform schwer, leichter in Alkohol und sehr leicht in einer Mischung aus 4 Th. Alkohol und 1 Th. Chloroform lösliches Pulver.

Zum Nachweis von Eserin wurde von Ssergejeff[5]) die Isonitrilreaction mit Erfolg herangezogen, indem er nach Zusatz von Chloroform und Alkalilauge beim Erhitzen einen deutlichen Isonitrilgeruch wahrnahm.

O. Hallauer[6]) hat die Frage des *Rothwerdens der Eserin-*

1) Chem. Ztg. 1898, No. 102.
2) Handelsbericht von Gehe & Co. 1899, April.
3) Pharm. Journ. 1899, 500. 4) Amer. Journ. of Ph. 1899, I.
5) Pharm. Journ. f. Russl. 1899, Heft 11.
6) Ztschr. f. Augenhk. B. 1, 1899; durch Ther. Monatsh. 1899, S. 561.

lösungen einer erneuten eingehenden Untersuchung unterzogen und ist dabei zu den Ergebnissen gekommen, dass wir bis jetzt noch kein zersetzungsfreies Physostigminpräparat besitzen. Bei der Zersetzung durch Licht wirken hauptsächlich die blauen Lichtstrahlen. Zusatz von Ammoniak und Erhitzung der Lösungen auf eine Temperatur von über 80° C. können als Prüfungsverfahren zur Ermessung der Haltbarkeit eines Physostigminpräparates verwendet werden. Zur Verminderung der leichten Zersetzlichkeit der Physostigminlösungen haben wir zwei Mittel: a) die schweflige Säure, b) das Acid. boricum in einer 4%igen Koncentration. Der schwefligen Säure ist dabei der Vorzug zu geben, sie macht eine Physostigminlösung widerstandsfähig gegen Licht, Ammoniak, und hohe Temperaturen über 80° C. und es braucht deshalb eine solche Lösung nicht in dunklen Gefässen aufbewahrt zu werden. Borsäure macht Eserinlösungen bei gleichzeitigem Schutz gegen Licht und bei Vermeidung hoher Temperaturen bis auf 3 Monate lang haltbar. Die Wirkung der Physostigminlösungen wird durch Zusatz der genannten Mittel nicht beeinflusst. Das Salicylat ist haltbarer als das Sulfat und bietet mit schwefliger Säure (Acid. sulfurosum 1—2 Tropfen auf 30,0 Lösung) Garantie grösster Resistenzfähigkeit. Bei der Verwendung derartiger Lösungen ist deshalb Zusatz von 1—2 Tropfen schwefliger Säure absolut zu empfehlen.

Eine Fortsetzung der bekannten Untersuchungen von E. Schmidt und seiner Schüler über die *Lupinenalkaloïde* brachte die Untersuchungen von J. Callsen[1]), und zwar erstrecken sich diese neueren Untersuchungen auf die Alkaloïde von Lupinus angustifolius und Lupinus perennis, var. polyphyllus. Die Untersuchungen haben ergeben, dass in den Samen der blauen Lupine in isolirbarer Menge nur ein Alkaloïd und zwar R-Lupanin vorkommt und dass auch die Samen der perennirenden Lupine in der Hauptsache nur R-Lupanin, vielleicht neben einer anderen jedoch nur in ganz verschwindender Menge vorhandenen Base enthalten. Im weiteren Verlaufe der Arbeit giebt Verf. eine Nachprüfung der sich widersprechenden Angaben früherer Forscher über das R-Lupanin und Versuche über die Aufklärung der Constitution dieser Base.

Pellotinum muriaticum $C_{13}H_{19}NO_3$. HCl bildet farblose, bittere Krystalle, welche sich in Wasser leicht auflösen. Seine pharmacologische Untersuchung führte zu dem Resultate, dass dem Pellotin eine starke physiologische Wirkung zukommt und dass es hauptsächlich das nervöse Centralorgan ist, welches hierdurch beeinflusst wird. Das Mittel erwies sich als gutes Hypnoticum. Dosis 0,05—0,08 g innerlich[2]).

Pilocarpinum hydrochloricum et nitricum. In der Brit. Pharm. Conf., Juli 1899, berichtete Jowett[3]) über die Pilocarpinbestimmung in galenischen Präparaten und über einige Eigenschaften

1) Archiv d. Pharmacie 1899, 566.
2) E. Merck's Bericht über 1898. 3) Chem. Ztg. 1899, 641.

vorerwähnter Salze, die im Handel zumeist mit anderen Jaborandi-Alkaloïdsalzen verunreinigt vorkommen. Reines Pilocarpinhydrochlorat, aus dem Nitrate hergestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt, bis Schmelzpunkt und Rotation sich nicht mehr änderten, schmolz bei 204 bis 205° C. (also nicht bei 194 bis 195°) und zeigte eine Drehung = + 91,74. Das käufliche Pilocarpinnitrat, welches etwa 15 % anderes Salz enthält, wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol völlig rein erhalten. Der Schmelzpunkt des reinen Präparates liegt bei 178°, die Drehung ist = + 82,9, die Wasserlöslichkeit bei 20° = 1:6,4.

Beiträge zur Kenntniss des Samandarins, des giftigen Bestandtheiles des Salamandersekrets, lieferte Edwin S. Faust [1]). Zur Darstellung dieses Körpers wurden die Salamander mittelst Chloroform getötet, zerkleinert und mit essigsäurehaltigem Wasser behandelt. Die absorbirte Flüssigkeit wurde mit Bleiessig im Ueberschuss versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Zusatz von Natronlauge und nach Entfernung des zunächst ausgeschiedenen Bleihydroxyds weiter durch verdünnte Schwefelsäure von noch gelöstem Blei befreit. Aus der bleifreien Lösung wurde das Salamandrin mittelst Phosphorwolframsäure ausgefällt, der Niederschlag mit Baryumhydroxyd zerlegt, das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt und die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit stark eingeengt. Durch Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol, abermaliges Eindampfen und Auflösen des Rückstandes in Alkohol erhält man schliesslich eine alkoholische Lösung des Samandarins, welche nur noch geringe Mengen Eiweisskörper enthält. Um diese Körper vollständig auszuschliessen, wurde der nach dem Verdampfen des Alkohols verbleibende Rückstand in Wasser gelöst und mit Aetzbaryt zu einem dicken Brei verrieben. Durch Ausziehen dieser Masse mit Alkohol, Entfernung des gelösten Baryumhydroxyds durch Kohlensäure bezw. Schwefelsäure und Aufnehmen des nach Verdampfen des Alkohols verbleibenden Rückstandes mit Wasser wurde eine wässerige Lösung der reinen Base gewonnen. Es konnte weder die Base selbst noch eines ihrer Salze krystallisirt erhalten werden, ebensowenig lieferte Hydroxylamin fassbare Verbindungen. Mittelst Benzoylchlorid wurde ein weisses, nicht krystallisirbares Product gewonnen, das nicht giftig wirkte. Die Wirkung des Salamandrins richtet sich nach den Versuchen des Verf. auf das Centralnervensystem; es schliesst sich hinsichtlich seiner giftigen Eigenschaften an die pharmacologische Gruppe der sogenannten Krampfgifte an, zu der das Picrotoxin, das Coriamyrtin, das Digitaliresin und das Toxiresin gehören.

Beiträge zur Kenntniss der Salamanderalkaloïde. Samandarin, Samandaridin; von Edm. S. Faust [2]). Später ist es dem Verf. gelungen das Sulfat des Samandarins darzustellen. Er kry-

---

1) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacolog. 1898, S. 229.
2) Ebenda 1899, XLIII, S. 84.

stallisirt gewöhnlich in kleinen, meistens büschel- oder sternförmig gruppirten, krystallwasserfreien Nadeln, aber auch in feinen, bis 1½ cm langen schönen Nadeln mit Krystallwasser, die an der Luft verwittern. Aus den bei der Elementaranalyse erhaltenen Daten ergiebt sich die Formel $(C_{26}H_{40}N_2O)_2 + H_2SO_4$. Nach Umwandeln des Sulfats in das Hydrochlorat wurde durch Fällen mit Platinchlorid und Trocknen im Vacuum ein Samandarinchloroplatinat von der Formel $(C_{26}H_{40}N_2O)_2 \cdot PtCl_4$ erhalten. Beim Behandeln der wässerigen Lösung des Samandarinsulfats mit Soda- oder Natronlauge fällt die freie Base als schwach gelblich gefärbtes Oel aus, das auch nach 14tägigem Stehen im Eisschrank nicht erstarrte. Die specifische Drehung des Sulfats wurde zu — 53,69° berechnet. Beim Sieden des Sulfats mit conc. Salzsäure erhält man zuerst eine violette, dann eine tiefblaue Lösung. Ein zweites Alkaloïd, das Samandaridin, erhielt Verf. in Form eines sehr schwer löslichen Sulfats, als er nach der Fällung mit Phosphorwolframsäure und der Zersetzung des Phosphorwolframsäureniederschlages mittelts Barythydrat, das mit Schwefelsäure neutralisirte Filtrat vom Baryumsulfat stark einengte. Demselben kommt die Formel $(C_{20}H_{31}NO_2)_2 + H_2SO_4$ zu. Dasselbe krystallisirte in rhombischen Plättchen oder Täfelchen. Es ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und optisch inactiv. Beim Kochen mit Salzsäure verhält es sich wie das Samandarin. Bei der trockenen Destillation mit Zinkstaub lieferte das Samandaridin ein stark alkalisch reagirendes Destillat. Die saure Lösung des letzteren wurde nach dem Behandeln mit Aether und Thierkohle mit Platinchlorid versetzt. Das Doppelsalz schmolz bei 261° und enthielt 27,36 % Pt. Dieses characterisirt den Körper als Isochinolin. Bisher nahm man an, dass nur im Pflanzenorganismus den Chinolinderivaten angehörende giftige Alkaloïde gebildet werden, nun ist diese Fähigkeit auch für den thierischen Organismus dargethan.

Zur Vitalischen Veratrinreaction; von Kondakow[1]. In seinen Beiträgen zur Aetiologie der Alkaloidreactionen[2] bemerkt Kunz-Krause, dass Veratrin, in der Kälte mit Salpetersäure behandelt, eine gelbe Lösung liefert, die beim Abdampfen einen Rückstand von gleicher Farbe hinterlässt, der durch Einwirkung von wässeriger Kalihydratlösung eine gelbbraune, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge eine blutrote Färbung annimmt. Gleichzeitig entwickelt sich ein intensiver Geruch nach Coniin. Diese nach Coniin riechende Base geht mit Wasserdämpfen über und ist flüssig. Verf., welcher diese Reactionen gelegentlich einer Vorlesung (1897) entdeckte, hat dieselbe nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ studiert, und giebt darüber folgendes an: Bearbeitet man Veratrin mit concentrirter (1,40) oder rauchender Salpetersäure, und verdampft man die dabei erzielten Producte bei gewöhnlicher Temperatur oder auf dem Wasserbade, so erhält man einen gelblichen Rückstand. Letzterer nimmt beim Anfeuchten

1) Chem.-Ztg. 1899, S. 4. 2) Apoth. Ztg. 1899, 811.

mit alkoholischer Kalilauge (1 : 10) eine bluthrote Färbung an, welche, im Falle man mit einer grösseren Menge des Nitroderivates (?) des Veratrins operirt hat, ins Himbeerroth spielt. Führt man die Reaction mit einer kleinen Menge des Nitroderivates (?) aus, so tritt die himbeerrothe Färbung in den Vordergrund. Zu gleicher Zeit macht sich bei dieser Reaction beim Eindampfen des Weingeistes ein starker Geruch nach Coniin bemerkbar. Feuchtet man den Rückstand nochmals mit alkoholischer Kalilauge an, so tritt derselbe Geruch auf. Die Bestimmung der Empfindlichkeit der Vitalischen Reaction zeigte, dass die himbeerrothe Farbe noch bei einem Gehalte von 0,0013 Veratrin auf 1 cc bemerkbar ist, während man den Geruch nach Coniin noch bei einer Verdünnung von 0,00025 Veratrin auf 1 cc deutlich erkennt. Dass dieser Geruch dem Coniin und nicht dem β-Picolin zuzuschreiben ist, hat Verf. durch Untersuchung des Coniins nachgewiesen, welches er aus den Reactionsproducten durch Ausschütteln mit Aether erhielt. Die Bildung des Coniins unter solchen Verhältnissen verdient besondere Beachtung und wird unzweifelhaft eine grosse Rolle beim Feststellen der Constitution eines der Bestandtheile des Veratrins spielen; diesbezügliche Untersuchungen hat Verf. in Angriff genommen. Kunz-Krause bemerkt ferner, dass Atropin beim Erhitzen bis zum Auftreten weisser Nebel und darauf folgendem Anfeuchten mit concentrirter Schwefelsäure unter Hinzufügung eines Oxydationsmittels nach verschiedenen Autoren, Substanzen von verschiedenem Geruche liefert. Kunz-Krause ist der Meinung, dass der hierbei entstehende Geruch der Benzoesäure zuzuschreiben sei, welche sich durch Oxydation der Atropasäure bildet. Nach Ansicht des Verf. verläuft die Reaction in zwei Phasen. In der ersten, beim Erhitzen des Atropins bis zum Auftreten weisser Nebel bildet sich Styrol (oder seine Polymeren), was aus dem dabei wahrzunehmenden Geruche hervorgeht; in der zweiten Phase wird dieser Kohlenwasserstoff durch das Oxydationsmittel oxydirt und der Hydratation unterworfen, wobei Benzaldehyd oder Benzophenon entsteht.

Zur Kenntnis des Cevadins; von M. Freund und K. Schwarz[1]). Zu den Versuchen wurde das von E. Merck unter der Bezeichnung „Veratrinum purissimum crystallisatum (Cevadin)" in den Handel gebrachte Präparat benutzt. Dasselbe zeigte nicht den von E. Schmidt angegebenen Schmp. 205°. Es ergab, dass ein Gehalt an Krystallalkohol die Schuld daran war und dass die vorliegende Verbindung die Zusammensetzung $C_{32}H_{49}NO_9 + 2C_2H_6O$ hatte. Der Krystallalkohol lässt sich schnell vertreiben, indem man die gepulverte Verbindung mit Wasser kocht, sie wird dabei fest und krystallinisch und zeigt den Schmp. 205°. Die Prüfung nach Zeisel ergab die Abwesenheit von Methoxylgruppen. Nach der Angabe von Wright und Luff zerfällt das Cevadin unter der Einwirkung von alkohol. Kalilauge nach der Gleichung:

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, 32, 800.

$C_{32}H_{49}NO_9 + H_2O = C_5H_8O_2 + C_{27}H_{43}NO_8$ in Methylcrotonsäure und die amorphe Base Cevin, während nach Bosetti neben Angelicasäure eine um 1 Mol. H_2O reichere Base, das Cevadin entstehen soll: $C_{32}H_{49}NO_9 + 2H_2O = C_5H_8O_2 + C_{27}H_{45}NO_9$. Die Verf. erhielten wie Wright und Luff Cevin $C_{27}H_{43}CO_8$. Es gelang ihnen, die Base in krystallisirter Form mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser erhalten, die bei 105—110° leicht abgegeben werden. In verdünnten Säuren ist Cevin leicht löslich, Ammoniak fällt die Base aus ihren Salzen amorph, beim Erwärmen setzt dagegen Cevin aus Ammoniumsalzen Ammoniak in Freiheit. Cevinchlorhydrat $C_{27}H_{43}NO_8 \cdot HCl + 2H_2O$ wird erhalten, wenn man die Base 5 bis 10 Minuten in einer Atmosphäre von HCl belässt, das Product dann in wenig Alkohol oder Wasser löst, wodurch schöne Krystalle vom Schmp. 240° erhalten werden.

Zusammensetzung des officinellen Veratrins. Bekanntlich ist das Veratrin des D. A.-B. keine einheitliche Substanz, sondern besteht zum grössten Theil aus dem sogenannten Cevadin neben wechselnden Mengen der anderen Sabadillaalkaloïde. Trennen lassen sich dieselben durch Behandeln des Veratrins mit Aether, in welchem Cevadin leicht löslich ist, während die übrigen Bestandtheile sich nur wenig darin lösen. Frankforter und Pease[1]) bestimmten auf diese Weise die Menge der Nebenalkaloïde im Veratrin des Handels im Durschnitt zu etwa 3 % (0,86—3,89 %). Der Schmelzpunkt dieser in Aether unlöslichen Körper schwankte zwischen 184° und 285°. Es handelte sich also um sehr verschiedene Gemenge der Nebenalkaloïde. Ungleich reiner und vollkommen einheitlich in der chemischen Zusammensetzung wurde der in Aether lösliche Theil des Veratrins gefunden. Den Schmelzpunkt des so erhaltenen Cevadins bestimmten die Verf., im Gegensatz zu den bisherigen Angaben in der Litteratur (202 bis 205°) zu 147—148°.

Die Zusammensetzung des Vicins aus Wickensamen und Saubohnen entspricht nach der neuen Untersuchung von H. Ritthausen[2]) der Formel $C_8H_{15}N_3O_3$. Das Vicin ist ein Glykosid, bei der Spaltung durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht reichlich Zucker. Daraus ist zu folgern, dass das Molecül grösser ist, als die aus den Daten der Analyse berechnete Formel.

Divicin nennt Ritthausen[3]) ein stickstoffreiches Spaltungsproduct des Vicins, das als Schwefelsäureverbindung beim Erhitzen des letzteren mit 20—30 % Schwefelsäure abgeschieden und daraus durch dünne Kalilauge in Freiheit gesetzt wurde. Durch Umkrystalliren aus siedendem Wasser wird es in kleinen gelblichen Blättchen erhalten. Das Divicin $C_4H_7N_4O_2$ ist nicht sehr beständig; beim Aufbewahren wird es mit der Zeit fortdauernd dunkler, zuletzt dunkelgelb bis gelbbraun. Eine wässe-

1) Amer. Journ. of Pharm. 1899, No. 3.
2) Journ. prakt. Chem. 1899, 59, 480. 3) Ebenda S. 482.

rige Lösung des Divicins reducirt eine Silbersalzlösung sofort zu metallischem Silber, Quecksilberchlorid augenblicklich zu Calomel. Die Zusammensetzung $C_4H_7N_4O_2$ legt eine Beziehung des Divicins zum Allantoïn $C_4H_6N_4O_3$ nahe und es scheint auch, als ob es bei der Oxydation in Allantoïn übergeführt werde. Jedoch sind die Versuche noch nicht völlig abgeschlossen.

Convicin erhielt Ritthausen seiner Zeit neben Vicin in geringer Menge aus Wicken, später in grösserer Menge aus einem alkohol. Extracte der Saubohnen (Vicia Faba), woraus es sich in glänzenden Blättchen abgeschieden hatte. Die erneute Untersuchung des Convicins durch Ritthausen und Preuss[1]) hat festgestellt, dass beide Convicine identisch sind. Das Convicin hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}N_3O_8 \cdot H_2O$. Bei der Behandlung mit 25—30 %iger Schwefelsäure liefert es Alloxantin $C_8H_6N_4O_8 \cdot 2H_2O$.

6. *Glykoside und Bitterstoffe.*

Die Spaltung der Glykoside durch Schimmelpilze hat K. Puriewitsch[2]) näher studirt. Die Glykoside werden in Glykose und Benzolderivate zerlegt, von denen erstere von den Pilzfäden aufgesogen wird, letztere entweder ebenfalls aufgenommen werden oder in der Kulturflüssigkeit ohne Veränderung bleiben. Der Process ist Folge einer Enzymwirkung, indem Emulsin aus den Pilzfäden in die Lösung übertritt. Fraglich ist, ob nicht nebenher noch andere Enzyme diosmiren, wie wenn das Mycel auf Wasser vegetirt. Merkwürdig ist die Spaltung des Amygdalins, welches ohne Bildung von Benzaldehyd und Blausäure zerlegt wird, während Emulsin, oder auch ein Extract aus Schimmelpilzen, Glykose, Benzaldehyd und Blausäure entstehen lassen. Enthält die Kulturflüssigkeit noch andere, den Pilzen zusagende Nährstoffe, so werden zunächst diese allein zerlegt, und erst wenn diese mangeln, beginnt die Spaltung des Glykosids. Salicin bleibt ungespalten, wenn die 6fache Menge Glykose, 12- bis 13fache Menge Saccharose oder 14- bis 16fache Menge Stärke vorhanden ist.

Ueber Anabsinthin. Mit dem Namen Anabsinthin bezeichnen Adrian und Trillat[3]) eine neue von ihnen aus Artemisia Absinthium dargestellte Substanz. Nach Elementaranalyse und Moleculargewichtsbestimmung nach der kryoscopischen Methode kommt derselben die Formel: $C_{18}H_{24}O_4$ zu. Der Körper unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Absinthin durch seine weisse Farbe, die Reaction mit Schwefelsäure (violettroth bis blau), Zusammensetzung und Schmelzpunkt (258 bis 259° C.). Anabsinthin unterscheidet sich auch von dem durch dieselben Verf. gefundenen krystallisirbaren Stoffe aus der Wermuthpflanze, welcher aus Amylalkohol in strohgelben, prismatischen Nadeln mit dem Schmelz-

1) Journ. prakt. Chem. 1899, S. 487. 2) Chem. Ztg. 1899, Rep. 50.
3) Chem. Ztg. 1899, 85.

punct 155° krystallisirt. Dieser unterscheidet sich von Absinthin durch Farbe, Krystallform und Fehlen des bitteren Geschmackes und der physiologischen Wirkung.

Agaricin. Schon vor 10 Jahren trat Hofmeister für die Verwendung reiner Agaricinsäure — frei von den stark reizend und abführend wirkenden Harzsäuren des Lärchenschwammes — ein. Verschiedene Pharmacopöen, wie das Deutsche Arzneibuch, die Pharm. Dan. und Helv. III, theilen diesen Standpunkt und fordern unter der Bezeichnung Agaricin bezw. Acidum agaricinicum ein Präparat, welches die Eigenschaften der reinen Agaricinsäure besitzt. Gewisse Handelssorten von Agaricin, die gegenwärtig zu dem billigen Preise von 30 Mk. für das kg angeboten werden, entsprechen nun keineswegs den Anforderungen der genannten Pharmacopöen, und es dürfte daher diesen Präparaten gegenüber Vorsicht geboten sein [1]).

Coriamyrthin $C_{30}H_{36}O_{10}$. Das Coriamyrthin ist ein Glykosid aus den Blättern und Früchten des Gerberstrauchs Coriaria myrthifolia L. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 228 bis 229° C. schmelzen, in Weingeist und Aether, zumal in der Wärme leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich sind. Physiologische Studien haben dargethan, dass wir in dem Coriamyrthin ein dem Picrotoxin sehr ähnlich wirkendes Krampfgift besitzen, das jedoch vor letzterem gewisse Vorzüge aufweist, da es leichter löslich und resorbirbar ist [2]).

Darstellung von Condensationsproducten aus Cotoïn und Formaldehyd. D. R.-P. No. 104362 für Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M. Das Verfahren, Condensationsproducte aus Cotoïn und Formaldehyd darzustellen, beruht auf der Einwirkung des Cotoïns auf Formaldehyd: $2C_{14}H_{12}O_4 + CH_2O = CH_2(C_{14}H_{11}O_4)_2 + H_2O$. Die Einwirkung geschieht bei Gegenwart einer Säure, und das erhaltene Product bildet gelbe völlig geruch- und geschmacklose Krystalle, welche unter Zersetzung bei 211—213° schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton. Es soll Verwendung finden als Arzneimittel.

Geruch- und geschmacklose Cotoïnderivate. Man löst 24,4 kg Cotoïn und 11 kg Hydrochinon in 120 kg Eisessig, setzt 50 kg 35 %ige Formaldehydlösung und ein Gemisch von 100 kg Schwefelsäure mit 100 kg Eisessig hinzu, wobei man die ev. zu starke Erwärmung durch geeignete Abkühlung verhindert. Nach mehrstündigem Stehen wird der gebildete Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. D. R.-P. 104903 [3]).

Curangin, das Glukosid von Curanga amara Juss; von S. E. Boorsma [4]). Curanga amara ist eine krautartige Scrophularinee in Niederländisch- und Englisch-Indien. Alle Theile der Pflanze schmecken

1) E. Merck's Bericht über 1898. 2) Ebenda.
3) Durch Chem. Ind. 1899, S. 424.
4) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol., October 1899.

bitter. Die Eingeborenen auf Java gebrauchen sie gegen Fieber und Eingeweidewürmer, die Chinesen und Indier wenden sie unter dem Namen „koen tao tjas“ bei Quetschungen und Geschwülsten an. Bereits W. G. Boorsma[1]) schied aus der Pflanze einen Bitterstoff aus, den er Curangin nannte, ein möglicherweise spaltbares Glukosid, unkrystallisirbar. Als beste Bereitungsweise wird folgende angegeben: Das Kraut wird mit Essigäther ausgezogen, der letztere abdestillirt, der Rückstand mit Spiritus aufgenommen und gereinigt durch eine spirituöse Auflösung von Bleiacetat. Nach Entfernung des Bleies durch Schwefelwasserstoff wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einer Mischung von 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Chloroform ausgekocht. Aus der lichtbraunen Flüssigkeit, welche zum grössten Theile durch Thierkohle entfärbt werden kann, wird das Glukosid als ein graugelbliches Pulver durch Aether gefällt. Verf. erhielt aus 1100 g trockenen Krautes (aus Buitenzorg bezogen) 23 g gereinigtes Curangin. Den ihm anhaftenden eigenthümlichen Geruch und die schwach saure Reaction beseitigte er durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether. Beim Verbrennen bläht das Curangin sich auf unter Verbreitung von Karamelgeruch. Ueber 100° verliert es beim Trocknen 7—10 % Wasser, die an der Luft sofort wieder aufgenommen werden. Der Aschengehalt schwankte zwischen 0,1 % und 0,8 % und bestand aus Chlor, Eisen, Kalium und Natrium. Es ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, wasserhaltigem Aceton und Essigäther, zum Theil löslich in Chloroform, wasserfreiem Essigäther, Aceton, Amylalkohol, Benzol, sehr wenig löslich in Aether, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Wasser. Die Lösungen reagiren neutral, Krystalle liessen sich aus ihnen nicht erhalten. Eigenthümlich ist das getheilte Lösungsverhalten zu Chloroform, indem der darin lösliche wie der unlösliche Theil sich gegen alle Reagentien gleich verhielt, auch denselben Schmelzpunct hatte. Ebenso zeigte die Elementaranalyse keine Verschiedenheiten. Die fractionirten Präcipitate sowohl mit Aether als auch mit Bleiacetat und Ammoniak hatten wohl verschiedenen Aschengehalt, aber denselben Schmelzpunct. Diese getheilte Löslichkeit wird der Anwesenheit von anorganischen Stoffen zugeschrieben, der gelöste Theil hatte 0,18 %, der nicht gelöste 1 % Asche. Das Curangin wird daher als ein einheitlicher Körper angesehen. Den bekannten Reagentien gegenüber erwies es sich als ein Glukosid, leicht in verdünnter, schwer in concentrirter Natronlauge löslich. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_{48}H_{77}O_{20}$.

Spaltung von Curangin. W. G. Boorsma[2]) hat das Curangin durch Kochen mit einer Auflösung von 8 %iger Salzsäure in 50 %igem Alkohol gespalten und zwar in Zucker und einen im unreinen Zustande dunkel gefärbten Körper, den er *Curangaegenin*

1) Mededeelingen uit's Lands Plantentuin XVIII.
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol., November 1899.

nennt. Der bittere Geschmack der (zuckerhaltigen) Lösung nach Ausscheiden dieses Körpers zeigte aber, dass sich in derselben noch unzersetztes Curangin befand. Die vollständige Spaltung gelang dem Verf. durch ein 15 Stunden andauerndes Kochen mit einer Lösung von 2 % Salzsäure in 60 %igem Alkohol. Die Summe der erhaltenen Zahlen wich aber von dem Gewichte der in Arbeit genommenen Menge Substanz zu sehr ab, als dass die Differenz ohne Berücksichtigung gelassen werden konnte. (0,911 g Curangin ergaben 0,474 g Curangaegenin und 0,196 g Zucker, die Differenz war also 0,241 g.) Die Vermuthung, man habe es mit einer flüchtigen Substanz zu thun, welche entweder direct gebildet werde oder erst secundär durch Einwirkung der Salzsäure auf die Spaltungsproducte entstehe, erwies sich als nicht zu Recht bestehend; denn die nach dieser Richtung angestellten Untersuchungen ergaben weder die Anwesenheit einer flüchtigen Säure, noch die von Aldehyd oder Keton. Nun wurde weiterhin geforscht, ob der unbekannte Körper eine nicht flüchtige Säure sei. Ein Theil des zuckerhaltigen Filtrates wurde mit einer genau hinreichenden Menge Silbersulfat gefällt und nach dem Filtriren die Schwefelsäure durch Neutralisiren mit Barytwasser entfernt. Dann wurde sowohl das Präcipitat als das Filtrat auf die Anwesenheit eines Baryumsalzes geprüft. Das Präcipitat wurde mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure gekocht. Diese Salzsäure gab nachher beim Neutralisiren mit Ammoniak kein Präcipitat, selbst nicht nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure. Das Filtrat zeigte ebensowenig mit Schwefelsäure die Baryumreaction. Weitere Untersuchungen über die Art des unbekannten Körpers sind in Aussicht gestellt. Vom Curangaegenin sagt W. G. Boorsma: Es ist ein gelbliches, amorphes, geschmackloses Pulver, welches sich durch Kochen mit Aether in zwei Theile scheiden lässt, deren einer, die grössere Menge (A), in Aether löslich, der andere, die kleinere Menge (B), darin vollkommen unlöslich und rein weiss ist. Aus der alkoholischen Auflösung krystallisirt B in weissen Nadeln, A scheidet sich amorph ab. Dagegen hat Verf. beide Substanzen krystallinisch erhalten, überhaupt in ihren Eigenschaften bis auf das verschiedene Verhalten zu Aether so nahe verwandt gefunden, dass er annimmt, der eine der beiden Stoffe gehe langsam und allmählich in den anderen über. Vom Curangin unterscheiden sich beide durch Unauflöslichkeit in Natronlauge und Ammoniak.

Ueber eine *Synthese des Daphnetins und Aesculetins* machen L. Gattermann und M. Köbner [1]) interessante Mittheilungen. Sie gehen bei dem Aufbau des ersteren Körpers von dem Pyrogallolaldehyd aus, der leicht nach der Gattermann'schen Synthese aromatischer Aldehyde, aus Pyrogallol, wasserfreier Blausäure und gasförmiger Salzsäure in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Chlorzink erhalten wird. Diese Reaction verläuft in der Weise,

1) Ber. d. D. chem. Ges. 32, 287.

dass die wasserfreie Blausäure mit der Salzsäure zusammen wie das Imidchlorid der Ameisensäure nach folgender Gleichung auf das Pyrogallol einwirkt:

$$C_6H_3\begin{matrix}\diagup OH_1\\ -OH_2\\ \diagdown OH_3\end{matrix} + H-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown Cl\end{matrix} = C_6H_2\begin{matrix}\diagup (OH)_3\\ \diagdown CH =\end{matrix} NH + HCl.$$

Der Zusatz des Chlorzinks hat lediglich den Zweck, die Abspaltung der Salzsäure zu befördern. Diese so erhaltene stickstoffhaltige Verbindung, das Aldimid des Pyrogallols, lässt sich durch Kochen mit Wasser verseifen und der freie Aldehyd unter Abspaltung von Ammoniak leicht daraus gewinnen. Im Besitze dieses Aldehyds, der erst durch diese Reaction leicht zugänglich wurde, schritten die oben genannten Autoren zur Synthese des Daphnetins, das ausser seiner Gewinnung aus dem Daphnin, dem Glykoside, welches in der Rinde von Daphne mezereum und Daphne alpina vorkommt, schon früher synthetisch durch v. Pechmann aus Aepfelsäure und Pyrogallol in Gegenwart von conc. H_2SO_4 dargestellt worden war. Diese neue Synthese nun beruht auf der bekannten Perkin'schen Reaction. Man lässt eine Mischung von Pyrogallolaldehyd, Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat auf einander einwirken, indem man sie entweder im Oelbade oder in einem zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 180° erhitzt. Das Reactionsproduct wird dann zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids einige Zeit mit Wasser erwärmt. Nach dem Erkalten scheiden sich lange Nadeln von Diacetyldaphnetin aus. Dieses Diacetylderivat wird dann mit 50 %iger H_2SO_4 verseift, und man gelangt so zu dem Daphnetin selsbt, dem folgende Constitutionsformel zukommt:

OH
|
(Benzolring) —OH
—O—
  CO
|
CH = CH

Es ist also das innere Anhydrid der Trioxyzimmtsäure. Das Aesculetin, das sich frei in kleinen Mengen in der Rinde von Aesculus Hippocastanum und in den Samen von Euphorbia Lathyris und gebunden in grösseren Mengen als Glykosid, dem Aesculin, ebenfalls in der Rinde von Aesculus Hippocastanum und in der Wurzel von Gelsemium sempervirens findet, wurde früher ausschliesslich aus diesem Glykoside durch Behandlung desselben mit concentrirter Salzsäure und mit nachfolgender Reinigung mit Hilfe einer unlöslichen Bleiverbindung gewonnen. Das Aesculetin ist dem Daphnetin bekanntlich isomer, worauf bereits im Jahre 1864 Rochleder hingewiesen hat. Ihre Verschiedenheit liegt einzig in der Stellung der beiden Hydroxylgruppen am Benzolring, und Will hat seiner Zeit nachgewiesen, dass das Aesculetin

sich in derselben Weise vom Oxyhydrochinon ableitet wie das Daphnetin vom Pyrogallol. Folgendes Schema gibt die Constitution des Aesculetins an:

```
                    OH
                 /\OH
                |  |
CH — CH—\/
|              O
CO ———————
```

Da in der oben erwähnten Gattermann'schen Synthese von aromatischen Oxyaldehyden mittelst Blausäure und Salzsäure in Gegenwart eines Condensationsmittels, in diesem Falle von Chlorzink eine vorzügliche Methode gegeben ist zur Darstellung des Oxyhydrochinonaldehyds, der seither nicht zugänglich war, so gelang es auch ebenfalls mit Hilfe der Perkin'schen Reaction, das Aesculetin durch Synthese zu gewinnen. Man verfährt auf die gleiche Art wie bei dem Aufbau des Daphnetins. Essigsäureanhydrid, entwässertes Natriumacetat lässt man auf den Oxyhydrochinonaldehyd einwirken und gelangt so wiederum zunächst zu dem Diacetylderivat, das in der bekannten Weise mit Säure verseift wird.

Derrid und Pachyrhizid. Ein Beitrag zur Kenntniss der indischen Fischgifte; von H. E. Th. van Sillevoldt[1]). Man kennt eine grosse Zahl betäubendwirkender Pflanzen, welche zum Fischfange gebraucht werden; schon Greshoff hat in seinem Buche über die Fischgifte 233 Pflanzen beschrieben, welche zu diesem Zwecke gebraucht werden. Die meisten gehören zu den Papilionaceen. In letzterer Zeit haben Thomson und Raue ein westafrikanisches Fischgift, wahrscheinlich auch von einer Papilionacee stammend, untersucht und darin als wirksame Substanz einen harzartigen, sticksofffreien Körper gefunden. Geoffroy stellte aus der in Guyana wachsenden Papilionacee Robinia Nicon Aubl. ein weisses, krystallinisches, stickstofffreies Fischgift dar. E. Hart isolirte aus dem flüssigen Extracte der Wurzel von Piscidia erythrina das kleinkrystallinische Piscidin ($C_{22}H_{24}O_8$). 1890 veröffentlichte Greshoff die Untersuchung der Wurzel von Derris eliptica Benth. und der Samen von Pachyrhizus angolatus Rich. Er fand zwei wirksame stickstofffreie Körper, das Derrid und Pachyrhizid, welche in ihren äusseren Eigenschaften nahezu übereinstimmen. Er weist auch auf das Vorkommen von derridartigen Körpern in anderen Pflanzen, so in Mundulea suberosa Benth. und in Ormocarpum glabrum T. B. hin. Zu den Papilionaceengiften gehört ferner das von Pfaff dargestellte amorphe Timboïn ($C_{27}H_{26}O_8$). Verf. hat das Derrid und Pachyrhizid selbst dargestellt und näher untersucht. Das Rohmaterial stammte aus dem botanischen Garten zu Buitenzorg auf Java. Die Derriswurzel wird auf Java allgemein als

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxicol., August 1899.

Fischgift benutzt, in Borneo bildet sie einen Bestandtheil des Pfeilgiftes: wahrscheinlich verstehen es die Eingeborenen, das in Wasser fast unlösliche Derrid durch Mischung mit anderen Substanzen dem Organismus aufnahmefähig zu machen. Die Pachyrhizussamen werden nicht zum Fischfange gebraucht; die Eingeborenen schreiben ihnen betäubende Wirkung zu, sie können leicht Wahnsinn verursachen. Zur Darstellung des Derrids wurde das Rindenpulver mit Wasser ausgezogen, um die Farb- und Gerbstoffe zu entfernen, dann getrocknet und mit 96 %igem Alkohol gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols blieb das Derrid als braune, harzige Masse zurück. Dieselbe wurde durch Behandeln mit Petroläther und Kalilauge, durch Wiederauflösen in Aether und Ausfällen mit Petroläther gereinigt. Das reine Derrid ist lichtgelb, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig, Aethylacetat und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Chloroform, dagegen wenig in Petroläther und gar nicht in Wasser. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure wird das Derrid mit braunvioletter Farbe gelöst, durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Nach der Elementaranalyse wurde für dasselbe die Formel $C_{33}H_{30}O_{10}$ aufgestellt. Zur Darstellung des Pachyrhizids wurden die Samen zuerst durch warmes Pressen entfettet und dann in derselben Weise wie die Derrisrinde behandelt. Das reine Pachyrhizid ist hell gelbgrün, seine Löslichkeit verhält sich wie die des Derrids. Die für dasselbe gefundene Formel ist $C_{30}H_{24}O_{10}$. Durch die Behandlung des Derrids und Pachyrhizids mit Salzsäure und Jodwasserstoffsäure (zur Bestimmung der Anhydroverbindungen und der Anzahl der vorhandenen Methoxylgruppen) wurde ferner erwiesen, dass die chemische Zusammensetzung beider, wie wohl nahe verwandter, Körper sehr verschieden ist, dass vor allem das Pachyrhizid nicht als ein weniger reines Derrid zu betrachten ist und endlich, dass das Timboïn Pfaffs nicht identisch ist mit Derrid, wenngleich es ihm in seinen Eigenschaften sehr nahe steht.

Ueber Digitoxin und seine Spaltungsproducte hat Kiliani [1]) seine früheren Versuche nunmehr zu einem sehr werthvollen Abschluss gebracht. Das Digitoxin kann nach jenen früheren Mittheilungen sehr leicht und glatt gespalten werden in Digitoxigenin und Digitoxose. Für das erstgenannte, wasserunlösliche Spaltungsproduct war aus dem Metallgehalte einer hübsch krystallisirenden Kaliumverbindung die Formel $C_{22}H_{32}O_4$ als die wahrscheinlichste abgeleitet worden; die Zusammensetzung der Digitoxose dagegen blieb noch völlig zweifelhaft, dieselbe konnte ebenso gut $C_9H_{18}O_6$ wie $C_6H_{12}O_4$ sein. Die neueren Versuche haben nun nach beiden Richtungen hin bestimmte Entscheidung gebracht: Digitoxigenin ist sicher $C_{22}H_{32}O_4$ und Digitoxose zweifellos $C_6H_{12}O_4$. Da ferner besondere Versuche, welche mit grösster Sorgfalt angestellt wurden,

---

1) Arch. der Pharm. 1899, No. 6.

zu dem Resultat führten, dass eine zweite Zuckerart bei der Spaltung nicht auftritt, lässt sich jetzt auch mit weit grösserer Sicherheit eine Formel für das Digitoxin selbst aufstellen: Dieselbe wird $C_{34}H_{54}O_{11}$ sein.

Digitalinum verum und seine Spaltungsproducte betitelt sich eine zweite Arbeit von Kiliani (l. c.), nach welcher angenommen werden muss, dass die Zusammensetzung des Digitaligenins der früher aufgestellten Formel $C_{16}H_{22}O_2$ nicht entspricht, sondern $C_{22}H_{30}O_3$ lautet, während der Digitalose die Formel $C_7H_{14}O_5$ zukommt. Die neue Auffassung bezüglich der Zusammensetzung des Digitaligenins bedingte natürlich auch eine neue Formel für das Digitalin, welche zu $C_{35}H_{56}O_{14}$ ermittelt wurde. Für die Spaltung desselben ergiebt sich dann die Gleichung

$$C_{35}H_{56}O_{14} = C_{22}H_{30}O_3 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_5$$

Digitalin Digitaligenin Digitalose.

Möglich wäre übrigens auch für Digitalin $C_{36}H_{58}O_{14}$ und für Digitaligenin $C_{23}H_{32}O_3$.

Ueber Digitaleïn macht Kiliani gemeinschaftlich mit Windaus (l. c.) die Ergebnisse neuerer Untersuchungen bekannt, welche im Wesentlichen zu folgenden Schlüssen geführt haben: Kiliani hat bekanntlich schon früher festgestellt, dass das von Schmiedeberg als „Digitaleïn" beschriebene Material ein Gemenge war, aus welchem insbesondere regelmässig noch Digitalinum verum isolirt werden kann. Die erneute Untersuchung der Verff. hat nun die Existenz eines in Wasser leicht löslichen und sicher digitalinfreien Herzgiftes, also eines Digitaleïns im Sinne Schmiedeberg's zweifellos festgestellt, wobei aber gleichzeitig constatirt wurde, dass Schmiedeberg's Material bezw. das von E. Merck in den Handel gebrachte Digitaleïn kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge verschiedener wirksamer und unwirksamer Stoffe ist.

A. Edinger[1]) hat die *Molekulargrösse des Digitogenins*, d. i. des in Wasser unlöslichen Spaltungsproductes des Digitalins, nach der Gefriermethode ermittelt und dabei gefunden, dass die von Kiliani aufgestellte Formel $C_{15}H_{24}O_2$ zu verdoppeln ist. Ebenso kommt dem Digitonin nicht die Formel $C_{27}H_{46}O_{14}$, sondern die Formel $C_{54}H_{92}O_{28}$ zu.

Als neuen Bestandtheil der Baumwollsamen hat L. Marchlewski[2]) einen von ihm *Gossypol* genannten phenolartigen Körper beschrieben, den er erhielt, indem er rohes Baumwollsamenöl mit Natronlauge auszog, die Lösung mit Säuren fällte und den Niederschlag durch Ausziehen mit Aether und wiederholtes Umlösen zuerst aus Eisessig, dann aus einem Gemisch von Alkohol und 50 %iger Essigsäure, reinigte. Der neue Körper wurde so in glänzenden, goldschimmernden Schuppen erhalten, welche bei 180° schmelzen und sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol,

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1899, 339.
2) Journ. pract. Chem. 60, 84.

Aether und Chloroform lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Gossypol, das der Analyse nach die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_4$ oder $C_{32}H_{34}O_{10}$ hat, mit prachtvoll kirschrother Farbe. Die Lösungen in Alkalien sind zuerst gelb, werden aber dann prächtig violett und verblassen schliesslich; sie reduciren Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Das Gossypol ist kein Glykosid, es enthält wahrscheinlich zwei Hydroxyle OH und liefert ein Acetyl- wie auch ein Benzoylderivat.

Ueber Nitroderivate, die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ouabaïn resultiren. Während concentrirte Salpetersäure sowohl in der Kälte wie in der Wärme das Ouabaïn unter Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt, findet diese Oxydation nur theilweise statt, wie Arnaud[1]) gezeigt hat, ohne dass Oxalsäure gebildet wird, wenn man verdünnte Salpetersäure anwendet, während aber fassbare, zum Theil krystallinische Nitroderivate entstehen. Lässt man z. B. auf Ouabaïn bei 50—60° eine Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 einwirken, so erhält man ein Nitroproduct von der Formel $C_{23}H_{24}(NO_2)_2O_6$. Dasselbe bildet seidenglänzende, gelbliche Nadeln, ist kaum in Wasser löslich, wenig löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in kochendem Aceton. Es schmilzt unter Zersetzung. Dieser Körper besitzt den Charakter einer Säure und bildet krystallinische Salze. Das Natrium- und das Kaliumsalz sind in Wasser sehr löslich, weniger löslich ist das Ammoniumsalz, das Calciumsalz, $(C_{23}H_{23}N_2O_{10})_2Ca$, bildet orangerothe Nadeln. Neben dem oben genannten Dinitroderivate kann man noch ein anderes, ein Mononitroderivat von der Formel $C_{23}H_{25}(NO_2)O_6$ erhalten, wenn man Ouabaïn mit dem 2—3fachen Gewicht von Salpetersäure (1,2) stehen lässt und dafür sorgt, dass die Temperatur 15° nicht überschritten wird. Dieses neue Product bildet gleichfalls Krystalle und schmilzt gegen 280°. Diese beiden angeführten Nitroproducte sind nicht directe Abkömmlinge des Ouabaïns. Dasselbe wird zunächst hydrolisirt.

$$\underset{\text{Ouabaïn}}{C_{30}H_{46}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Rhamnose.}}{C_6H_{12}O_5} + C_{24}H_{36}O_8$$

Der Körper $C_{24}H_{36}O_8$ deshydratisirt sich unter dem Einflusss von kochenden verdünnten Säuren und liefert $C_{24}H_{28}O_4$. Wirkt aber Salpetersäure ein, so wird an Stelle der Deshydratisirung die ursprüngliche Verbindung oxydirt und nitrirt zu gleicher Zeit, liefert die beiden obigen Nitroproducte, indem 1 Atom Kohlenstoff als Kohlensäure eleminirt wird.

Zur Kenntniss der Melzer'schen Pikrotoxinreaction; von Hans Kreis[2]). Die von Melzer aufgefundene Farbenreaction zum Nachweis von Pikrotoxin hat Verf. gelegentlich bei Phytosterin und Cholesterin angewandt und gefunden, dass beide Körper ebenfalls zu einer charakteristischen Farbenreaction Anlass geben. Die Reaction führt er mit geringer Abweichung von der Melzer-schen Vorschrift folgendermaassen aus. Einige Tropfen einer ver-

1) Compt. rend. 126, 1873. 2) Chem.-Ztg. 1899, S. 22.

dünnten ätherischen Lösung von Cholesterin oder Phytosterin werden in einem Porcellanschälchen verdampft und zum Rückstande drei Tropfen der Melzerschen alkoholischen Benzaldehydlösung, sowie ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure gegeben. Dann wird die Flüssigkeit durch Schwenken des Schälchens etwas vertheilt und hierauf ruhig stehen gelassen. Es treten sehr bald rothviolette Färbungen auf, die anfänglich den mit Pikrotoxin zu erhaltenden nicht unähnlich sind; nach kurzer Zeit färbt sich aber die Flüssigkeit dunkelviolett, während die Pikrotoxinfärbung nach des Verfassers Ansicht eher eosinroth ist. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Phytosterin und Cholesterin ist nicht zu bemerken. Durch nachträglichen Schwefelsäurezusatz kann die verblichene Färbung wieder hervorgerufen werden. Das Vertheilen der Flüssigkeit durch Umschwenken der Schaale hat Verf. nicht als nachtheilig gefunden, und eine Verwechslung mit den Farbentönen, welche beim Stehen des Benzaldehyd-Schwefelsäuregemisches sich einstellen, ist auch bei Pikrotoxin nicht wohl möglich. Die bei Phytosterin und Cholesterin zuerst auftretende Färbung erinnert an die bekannte Reaction nach Hager-Salkowsky wie denn auch der dabei entstehende Farbstoff in Chloroform löslich ist. Ob es sich bei beiden Reactionen um den gleichen Farbstoff handelt, muss dahingestellt sein. Wie zu erwarten war, erhält man die Hager-Salkowskysche Cholesterinreaction auch sehr schön, wenn man, nach Melzer verfahrend, den Benzaldehyd durch Chloroform ersetzt. Es entsteht dann in dem Maasse, als das Chloroform verdunstet, ein intensiv blutrother Fleck.

Pyrobetulin und Pyrobetulinanhydrid. Betulinderivate, welche als Pyrobetulin und Pyrobetulinanhydrid bezeichnet werden, werden in folgender Weise dargestellt: Die fein zermahlene Epidermis von Birkenrinde, namentlich von Betula alba, wird mit einem Sauerstoffüberträger, wie Kaliumnitrat, gemischt und die Mischung in Form von Tabletten gepresst, welche verascht werden, um das Betulin zu sublimiren. Wenn man Pyrobetulin erhalten will, werden 4—8 % Nitrat verwendet, das Verbrennen muss rasch und in einem weiten, der Luft zugänglichen Raume vollzogen werden. Soll Pyrobetulinanhydrid erzeugt werden, so nimmt man 1—4 % Nitrat, verpackt die Tabletten dicht und verbrennt langsamer. Engl. Pat. 13823. J. Wheeler[1]).

Andreocci und Bertolo[2]) erhielten *zwei neue Desmotroposantonine. Links-Desmotroposantonin* $C_{15}H_{18}O_3$ wurde erhalten durch Einwirkung der mit anderthalb Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure auf Santonin bei 50—60°. Dieser neue Körper krystallisirt in bei 194° schmelzenden Prismen, die in Alkohol, Essigsäure und Chloroform löslich sind. Er hat die Eigenschaften der Phenole und Laktone, doch giebt er keine Reactionen der Ketone, mit Essigsäure und Zinkstaub reducirt geht er quantitativ

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 892.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1898, 31, 3131.

in die Rechts-Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_{3}$ über. Durch die Einwirkung von Aethyljodid und Natriumäthylat entsteht ein in grossen Prismen krystallisirendes und bei 82° schmelzendes Aethylderivat $C_{15}H_{17}(C_{2}H_{5})O_{3}$. Das Acetylderivat $C_{15}H_{17}O_{2} \cdot O \cdot COCH_{3}$ krystallisirt in bei 154° schmelzenden Nadeln. — Das Links-Desmotroposantonin besitzt die grösste Analogie mit den beiden schon bekannten Desmotroposantoninen. *Racemisches Desmotroposantonin*, ein ebenfalls neues Desmotroposantonin, erhielten die Verf. durch die Hydrolyse des racemischen Acetylderivates, erhalten durch Vereinigung des Links- und Rechts-Acetylderivats. Es bildet bei 198° schmelzende Krystalle und ist in Alkohol, Essigsäure und Chloroform löslich. Durch Reduction mit Zink- und Essigsäure entsteht quantitativ racemische santonige Säure. Das Aethylderivat schmilzt bei 106° und das Acetylderivat bei 145°.

Die quantitative Bestimmung des Santonins. Die bisher bekannten Methoden zur Santoninbestimmung genügen nach J. Katz [1]) ihrer Aufgabe in keiner Weise. Er suchte desshalb eine neue exacte Methode aufzufinden, und dies gelang ihm auf Grund von Beobachtungen, welche ergeben hatten, dass Baryumsantoninat in der Kälte durch Kohlensäure nur in einem wohl zu vernachlässigenden Grade zersetzt wird, dass dagegen beim Kochen einer neutralen Baryumsantoninatlösung eine theilweise Zersetzung durch Hydrolyse herbeigeführt wird. Ferner fand Katz, und auch dies legte er seiner Methode zu Grunde, dass 15 %iger Alkohol ziemlich reichlich Santonin, dagegen nur sehr wenig Santoninharz beim Kochen löst, dass sich beim Erkalten in feinen, milchigen Tröpfchen ausscheidet, die glatt durchs Filter gehen. Zur *Bestimmung des Santoningehaltes in Flores Cinae* verfährt man nach Katz wie folgt: 10,0 g grob gepulvertes Flores Cinae werden im Soxhletapparat 2 Stunden lang mit Aether (0,720) extrahirt und der Aether abdestillirt. Es hinterbleiben ca. 1,4—2,0 g eines dunkelgrünen, harzigen Extractes. Dasselbe wird mit einer Lösung von 5,0 g krystallisirtem Barythydrat in 100 cc Wasser 1/4 bis 1/2 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Man lässt erkalten und sättigt die kalte Flüssigkeit ohne vorher zu filtriren mit Kohlensäure, bis eingetauchtes blaues Lakmuspapier geröthet wird. Darauf wird ohne Verzug vom Baryumcarbonatniederschlag abfiltrirt, am besten auf einem Saugfilter und zweimal mit je ca. 20 cc Wasser nachgewaschen. Man erhält eine blass weingelb gefärbte Flüssigkeit, die man auf dem Wasserbade bis auf ungefähr 20 cc eindampft. Darauf setzt man 10 cc verdünnte Salzsäure (12,5 % HCl) zu, lässt noch 2 Minuten (nicht länger) auf dem Wasserbade stehen und giebt die saure Flüssigkeit nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter. Die in der Schaale zurückbleibenden Santoninkrystalle löst man in ca. 20 cc Chloroform, bringt diese Lösung ebenfalls in den Scheidetrichter und schüttelt gut durch. Nach dem Absetzen filtrirt man die Chloroformlösung durch ein mit Chloroform befeuchtetes Filter und wäscht Schaale,

1) Arch. d. Pharm. 1899, 4.

Scheidetrichter und Filter zweimal mit je 20 cc Chloroform nach. Das Chloroform wird abdestillirt und der Rückstand mit 50 cc Alkohol von 15% 10 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht. Man filtrirt heiss in ein genau gewogenes Kölbchen und wäscht Kolben und Filter zweimal mit je 10 cc kochendem Alkohol von 15% aus. Man bedeckt nun das Kölbchen mit einem Uhrglase und stellt es 24 Stunden in der Kälte bei Seite. Nach dieser Zeit wägt man das Kölbchen mit Inhalt, filtrirt durch ein gewogenes Filter von 9 cm Durchmesser (ohne Rücksicht darauf, dass das Filtrat von feinen Harztröpfchen milchig getrübt ist) und wäscht Kölbchen und Filter mit 10 cc Alkohol von 15% (der bei der später anzubringenden Correctur nicht mit in Anrechnung kommt) einmal aus. Darauf trocknet man das Filter in dem Kölbchen und wägt. Zu dem so gefundenen krystallisirten und schwach gelblich gefärbten Santonin ist noch als Correctur das im Alkohol gelöst gebliebene Santonin zu addiren und zwar sind (unter genauer Innehaltung obiger Zeit- u. s. w. Angaben) für je 10 g Filtrat 0,006 g Santonin in Anrechnung zu bringen. Für die *Titration des Santonins* in der nach der oben angegebenen Methode erhaltenen Lösung in 15%igem Alkohol wird die letztere eingedampft und der Rückstand in 20—30 cc absolutem Alkohol gelöst. Man versetzt alsdann nach Zugabe von drei Tropfen Phenolphtaleïn solange mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge, bis eine deutliche Rosafärbung der Flüssigkeit eintritt, die 10 Minuten lang Bestand hält. Dann giebt man 20 cc $^1/_{10}$-Normalkalilauge zu, erhitzt einmal zum Aufkochen, setzt 50 cc kaltes Wasser zu, wodurch die Farbe des Phenolphtaleïns intensiver wird und titrirt sofort mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure bis zur Gelbfärbung zurück. Durch einen blinden Versuch ermittelt man dann für denselben Kolben diejenige Menge $^1/_{10}$-Normalkalilauge, die unter denselben Bedingungen vom Glase gebunden wird. Die nach Abzug dieser letzteren Menge, sowie der verbrauchten Cubiccentimeter $^1/_{10}$-Normalsalzsäure von 20 cc verbleibende Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalkalilauge mit 0,0246 multiplicirt, ergiebt die vorhandene Menge Santonin. Bei der Prüfung alkoholischer Tincturen ist natürlich die Extraction mit Aether unnöthig. Man dampft vielmehr in einem Kolben den Alkohol aus 50 cc oder 50 g Tinctur ab und behandelt den Rückstand direct mit Barytwasser in der oben angegebenen Weise. Aehnlich würde eine *quantitative Santoninbestimmung in toxikologischen Fällen* zu geschehen haben. Man extrahirt die betreffende Masse mit Chloroform (event. nach dem Ansäuern mit Salzsäure) und behandelt das Chloroformextract mit Barytwasser etc.

Aus *Santoninzeltchen* kann man das Santonin durch einfaches Extrahiren mit Chloroform in genügender Reinheit isoliren. Zur Prüfung von *Santoninchokolade* muss man das oben angegebene Verfahren etwas abändern: Man kocht drei bis vier der betreffenden, einzeln genau gewogenen, Pastillen mit 50 g Barythydrat und 100 cc Wasser eine $^1/_4$ Stunde am Rückflusskühler und sättigt

die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Kohlensäure. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und dampft das bräunliche Filtrat auf ca. 10 cc ein. Nach dem Zersetzen der Flüssigkeit in der Wärme mit 10 cc verdünnter Salzsäure lässt sich das Santonin durch dreimaliges Ausschütteln mit Chloroform in nahezu vollkommener Reinheit gewinnen, so dass man die Chloroformlösung nur einzudampfen braucht und die letzten Reste des Chloroforms unter Zusatz von wenigen Cubikcentimeter Aether (Alkohol ist hier nicht zu empfehlen) wegzukochen, um nahezu weisse Santoninkrystalle zu erhalten, die einfach gewogen werden.

Calciumsantonat wird von Bombelon der Beachtung therapeutischer Kreise empfohlen. Das Präparat bildet ein weisses, geschmackloses, in Wasser völlig unlösliches Pulver; man erhält es, indem man Santonin in der Wärme mit Kalkmilch sättigt und das Product trocknet. Infolge seiner Unlöslichkeit und daher verlangsamten Absorption eignet sich nach Ansicht Bombelons das Präparat besser zum Wurmmittel, als Santonin. Die völlige Abwesenheit eines Geschmacks unterstützt seine Verwendung zur Darstellung von Plätzchen, Zeltchen etc.

7. *Farbstoffe.*

Der spectroscopische Nachweis der organischen Farbstoffe. Die Methoden zur Bestimmung der organischen Farbstoffe sind entweder sehr complicirt oder von geringer Empfindlichkeit, nur die spectroscopische Methode verspricht nach genauer Ausarbeitung günstige Resultate. Dieser Bearbeitung hat sich J. Formánek[1]) unterzogen, und es hat sich ergeben, dass bestimmte Gruppen der Farbstoffe auch bestimmte typische Formen der Absorptionsstreifen besitzen. Die weitere Unterscheidung gelingt durch genaue Bestimmung der Lage der Absorptionsstreifen, durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel: Wasser, Aethylalkohol und Amylalkohol, welcher die Streifen besonders scharf erscheinen lassen soll, und durch Zusatz von Reagentien: Salpetersäure 1 : 5, Ammoniak (0,96) 1 : 5, Kalihydrat in Wasser und Alkohol 1 : 10, Schwefelsäure 1 : 5, Essigsäure 1 : 5, Alaun 1 : 12. Die Lösungsmittel müssen ganz neutral sein, da manche Farbstoffe gegen die Reaction sehr empfindlich sind. Von den Reagentien werden je 3 Tropfen zugesetzt: Die Beobachtung geschieht in Reagensgläsern und die Verdünnung wird so gewählt, dass die Streifen am schärfsten auftreten. Die Dispersion des Spectralapparates soll nicht zu gross, aber auch nicht zu klein sein, damit die Streifen nicht zusammenfallen. Ausserdem muss der Apparat mit einer genauen Messvorrichtung versehen sein. A. Krüss in Hamburg soll die entsprechenden Apparate von genau gleicher Dispersion und mit gleicher Scala fertigen. Auf Grund dieser Scala sollen

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmittel 1899, 260.

dann Tabellen herausgegeben werden, welche die Eigenschaften der wichtigsten Farbstoffe in den drei Lösungsmitteln, zu den genannten Reagentien und die genaue Lage der Absorptionsstreifen an der Apparatscala und in Wellenlängen enthalten, um auch andere Spectralapparate benutzen zu können. Die Methode ist sehr genau, da sehr nahe verwandte Farbstoffe, wie Methylviolett 1B und 6B, Phloxin und Phloxin B und BB unterschieden werden können.

Zur quantitativen Bestimmung des Indigo. Im Java-Indigo findet sich nach C. Rawson[1]) ein gelber Körper, der dem Indirubin sehr ähnlich ist. Er ist wasserunlöslich, aber löslich in Schwefelsäure. Er färbt mit Kaliumdichromat gebeizte Wolle in wässriger Vertheilung hellbraun, In Alkalien und Ammoniak löst er sich mit gelber Farbe, welches Verhalten zu seinem Nachweise benutzt werden kann, indem man Indigo auf Filtrirpapier mit Alkali übergiesst, wobei das Papier sich gelb färbt. Da er von Permanganat angegriffen wird, so muss man bei der Bestimmung des Indicans den Indigo erst mit Alkohol auskochen und dann titriren. Verf. schlägt folgende Methode vor: 0,5 g Indigo werden mit Glaspulver gemischt, mit 25 cc Schwefelsäure auf 70° C. eine Stunde lang erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit 10 cc einer 20 %igen Baryumchloridlösung versetzt, auf 500 cc gebracht und nach dem Absetzen 20 cc mit Permanganat titrirt. Zur Bestimmung des Indirubin werden 0,25 g Indigo am Rückflusskühler mit 150 cc Aether ½ Stunde lang gekocht, auf 200 cc mit Aether verdünnt und 10 cc Wasser zugesetzt, wodurch sich das Suspendirte absetzt. Die klare Lösung wird colorimetrisch mit reinem Indirubin verglichen. F. Koppeschaar[2]) giebt folgende Methoden an: I. 0,5 g Indigo wird in einem Erlenmeyerkolben von 8 bis 9 cm Durchmesser mit 100 cc Eisessig eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Während des Abkühlens legt man den Kolben schief, sodass die Flüssigkeit bis zum Rande reicht, filtrirt nach dem Absetzen durch einen Trichter von 8 c Durchmessér, dessen Hals mit Glaswolle, sandkorngrossen Bimsteinstücken und einer Schicht ausgeglühten Asbest gefüllt ist. Es darf zunächst kein ungelöster Indigo auf's Filter kommen. Man spült dann mit etwas Eisessig nach. Das Asbestfilter wird dann in den Kolben zurückgebracht und mit 50 cc Schwefelsäure auf 70° zwei Stunden lang erwärmt, dann auf 250 cc ergänzt. Von dieser Lösung werden 25 cc auf 500 cc verdünnt und colorimetrisch mit einer Lösung, die 0,1 g Indigotin in 1 l enthält, verglichen. II. 5 cc der Eisessiglösung des Indirubins werden mit 12 cc einer 20 %igen Natronlauge neutralisirt, der Niederschlag abfiltrirt, zur Entfernung des Indigbrauns mit 5 %iger Natronlauge ausgewaschen, dann in einem 50 cc-Kolben mit Eisessig gelöst, aufgefüllt, und das Indirubin colorimetrisch mit einer Lösung bestimmt, welche in 1 l 0,05 g Indigroth enthält. Das

1) Chem. Ztg. 1899, 216. 2) Ebenda Rep. 63.

reine Indigroth wird aus fein geriebenem Java-Indigo durch Erhitzen mit Eisessig, Abfiltriren und Verdünnen mit Wasser hergestellt. Der Niederschlag wird mit Natronlauge ausgewaschen und durch Sublimation gereinigt.

Caeruleum toluidinicum (Chlorzinkdoppelsalz des Dimethyltoluthionin), $C_{15}H_{16}N_3SCl.ZnCl$. Schwarzes in Wasser und Alkohol mit schöner blauer Farbe lösliches Pulver. Das Toluidinblau wirkt nach C. A. Veasey und G. E. von Schweinitz niederen Lebewesen gegenüber als starkes Gift und kann gleich dem Methylenblau in der Augenheilkunde zur Bekämpfung eiteriger infectiöser Bindehautentzündungen Verwendung finden. Schon 1‰ige Lösungen hemmen die eiterigen Absonderungen rasch und üben nicht die geringste Reizwirkung auf die Schleimhäute aus. Jeder Einträufelung wird eine ausgiebige Spülung des Auges mit Borwasser oder mit physiologischer Kochsalzlösung vorausgeschickt. Etwaige Flecken, welche durch das Medicament auf der Haut des Kranken oder an den Händen des Arztes verursacht sind, lassen sich leicht durch Waschen mit reinem Wasser entfernen. Das Toluidinblau kann auch das Fluoresceïn ersetzen, wenn es sich darum handelt, den Sitz und die genaue Ausdehnung von Cornealdefecten festzustellen, da es gesunde Partien der Hornhaut nicht merkbar beeinflusst, während lädirte Stellen hierdurch eine intensiv blaue Färbung annehmen[1]).

Acetyl-Leucomethylenblau. Die mit Unzuträglichkeiten verbundene Darreichung sowohl, wie auch gewisse Nebenwirkungen des Methylenblaus veranlassten G. Cohn[2]), ein farbloses Methylenblauderivat darzustellen, welches die therapeutisch wichtigen Eigenschaften der Muttersubstanz besitzt. Durch ein verbessertes Darstellungsverfahren gelang es dem Verf., das Acetyl-Leucomethylenblau:

$$CH_3-CO-N{<}\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\end{matrix}{>}S \quad \begin{matrix}\diagup N(CH_3)_2\\ \diagdown N(CH_3)_2\end{matrix}$$

in luftbeständigen, harten, anfangs völlig farblosen Nadeln vom Schmelzpunct 179 bis 181° C. zu erhalten. Das Präparat ist geschmacklos, in Benzol und Aether schwer, in heissem Eisessig reichlich löslich und wird in Folge seines basischen Charakters von verd. Salzsäure leicht aufgenommen, aus welcher Lösung es auf Ammoniakzusatz unverändert in weissen Flocken wieder ausfällt. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Erwärmen olivenfarbig und schliesslich grün, auf Wasserzusatz blau (Regenerirung des Farbstoffs). Das Acetyl weist man am besten durch Erhitzen mit mässig verd. Schwefelsäure nach. Das Acetyl-Leukomethylenblau bewirkt nur eine grünliche Verfärbung des Harns. Es ist äusserst wenig giftig.

Orleanfarbstoff. Ueber den noch nicht völlig aufgeklärten

---

1) E. Merck's Bericht über 1899, Januar.
2) Archiv d. Pharm. 1899, 385.



Orleanfarbstoff brachte eine Würzburger Inauguraldissertation von Zwick Neueres. Zwick gewinnt wie auch W. Stein, Etti und Andere einen dunkelrothen krystallinischen Körper, das Bixin, der bei 189° zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt. Die durch Verbrennung nach Etti berechnete Formel $C_{28}H_{34}O_5$ bestätigt sich durch dargestellte Bixinalkali-Verbindungen, in welchen Bixin wie eine zweibasische Säure fungirt. Nach dem Beckmann'schen Verfahren mit Phenylisocyanat wurde die Anwesenheit einer Methoxylgruppe erkannt; OH-Gruppen nachzuweisen gelang auf keine Weise. Die erhaltenen Resultate führen zu den Annahmen, dass im Bixin eine harzartige Verbindung der Formel $C_{28}H_{34}O_5$ vorliegt. Ein gelber Farbstoff (sogen. Orellin) ist nach Zwick nicht im Orlean enthalten [1]).

8. *Eiweissstoffe, Leimsubstanzen und Fermente.*

Betreffs *Benennung der verschiedenen Eiweisstoffe* schlägt A. Panormow [2]) vor — er hatte bereits früher bewiesen, dass die Eier verschiedener Vögel verschiedenes Eiweiss liefern, — für Hühnereiweis den Namen Albumin zu lassen, das von ihm in den Hühnereiern entdeckte krystallisirte Eiweiss Albuminin zu nennen, für die anderen Albumine je nach steigender Löslichkeit in schwefelsaurem Ammon an den zoologischen Vogelnamen die Endungen „in", „inin" und „inidin" anzuhängen. So z. B. für das amorphe Eiweiss in den Taubeneiern den Ausdruck Columbin, für das krystallisirende Columbinin zu wählen.

Die Moleculargrösse der wichtigeren Eiweisskörper studirte Vaubel [3]), wobei er gleichzeitig die zu diesem Zwecke vorgeschlagenen verschiedenen Methoden übersichtlich nebeneinander stellte.

G. Hüfner [4]) suchte das *Moleculargewicht des Hämoglobins* zu ermitteln, indem er den Eisengehalt des letzteren bestimmte; derselbe wurde zu 0,336 % gefunden. Nimmt man an, dass das Hämoglobin im Molecül nur 1 Atom Eisen enthält, so ergibt sich als Moleculargewicht $\frac{56.100}{0,335} = 16716$. Controlirt wurde die Richtigkeit dieses enormen Werthes in folgender Weise: Eine Lösung des Blutfarbstoffes wurde vollständig ausgepumpt, so dass sie nur noch sauerstofffreies, sog. reducirtes Hämoglobin enthielt, und dann ein bestimmtes Volum der Lösung mit Kohlenoxyd geschüttelt. Hierbei verschluckte je 1 g Hämoglobin 1,34 cc Kohlenoxyd, Da sich Kohlenoxyd und Sauerstoff in ihrem Verhältniss zum Hämoglobin Volumen für Volumen, d. h. Molecül für Molecül vertreten, und da 1,34 cc Sauerstoff 0,00191658 g wiegen,

---

1) Süddeutsche Apoth.-Ztg. 2) Durch Chem. Centr.-Bl. 1899, 480.
3) Pharm. Ztg. 1899, No. 66. 4) Chem. Ztg. 1899, 616.

so ergiebt sich das Molekulargewicht $\frac{32}{0,00191658} = 16696$. Diese Zahl stimmt mit der ersten bis auf 0,12 % überein und bestätigt die schon früher gehegte Vermuthung, dass das sog. Oxyhaemoglobin, d. h. der sauerstoffhaltige Blutfarbstoff, eine Molekularverbindung ist.

Ueber die Jodzahl der Eiweisskörper; von F. Blum[1]). Zur Bestimmung der Jodzahl der Eiweisskörper hat Verf. mit W. Vaubel folgende Methode ausgearbeitet. Der zu prüfende Eiweisskörper wird in einer mit Natriumbicarbonat versetzten wässerigen Lösung oder Suspension unter sorgsamer Beibehaltung der alkalischen Reaction bei 40—50° so lange durch Zusatz von Jodjodkalilösung jodirt, bis dauernd Jod freigeblieben ist (ca. ½ Stunde unter Umschütteln). Nunmehr kühlt man ab, filtrirt eventuell, versetzt mit Natronlauge im Ueberschuss und säuert hierauf sofort mit Essigsäure an. Ist der jodirte Eiweisskörper dadurch noch nicht zur Ausfällung gekommen, so wird er durch Alkohol oder Aceton niedergeschlagen. Die Reinigung der Jodeiweisskörper von Jod, Jodnatrium und jodsaurem Natrium geschieht nach der Filtration am besten im Anschluss an eine nochmalige Aufnahme in verdünnter Lauge und Herausfällung mit Essigsäure durch Auskochen mit Wasser und mit Alkohol, bis letzterer kein Jodnatrium mehr aufnimmt. Nunmehr wird das Präparat bis zur Konstanz getrocknet und der Analysirung mittelst der Methode von Carius, der Natron-Salpeterschmelze und Jodbestimmung nach Volhard oder nach Fresenius unterworfen. Nur den nach dieser Methode erreichbaren intramolekularen Jodgehalt, schlägt Verf. vor, als Jodzahl der Eiweisskörper zu bezeichnen. Nach dieser Methode bestimmt, liegt die Jodzahl des Serumglobulins von Thier und Mensch bei 8,5—9, die des Serumalbumins bei 10—11, die des Schilddrüseneiweisses bei ca. 6. Dem Ovoalbumin gehört eine Jodzahl von nur 5 an — ein Wert, der anzeigt, dass die bisher zur gleichen Eiweissgruppe gerechneten Albumine des Eiereiweisses und des Blutserums recht erhebliche Verschiedenheiten in ihrer molekularen Structur besitzen müssen. Die Jodzahl des Nucleïns betrug 6,9, die des Caseïns 7—7,5, die des Nucleohistons (Merck) 11,22 und die des Nucleoproteids der Schweineschilddrüse 12,5—12,45.

Einwirkung von Säuren auf Eiweissstoffe. Von Th. Bokorny[1]) wurde Hühnereiweiss gereinigt durch Auflösen in Wasser und Kochen dieser Lösung unter Zusatz von zwei Tropfen Schwefelsäure. Das Koagulum wurde gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. Je 2 g davon wurden nun mit verdünnter (4 %iger) Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Oxalsäure, Essigsäure zwei Stunden lang gekocht. Dabei zeigte sich, dass schon durch zweistündiges Kochen mit 4 %iger Salzsäure, Bromwasser-

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1899, XXVIII, S. 288.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, No. 46.

stoffsäure, Schwefelsäure ziemlich beträchtliche Mengen von Pepton gebildet werden, mit Oxalsäure aber gar kein Pepton, mit Essigsäure nur eine Spur. Es scheint also, dass diese organischen Säuren eine langsamere chemische Wirkung auf Eiweiss ausüben, als die vorhin genannten unorganischen Säuren; vielleicht hängt dies mit der Stärke der Säuren zusammen (der Vergleich zwischen Essigsäure und Oxalsäure scheint freilich nicht dafür zu sprechen). Bei der Pepsinverdauung in saurer Lösung hat man eine Abhängigkeit der Wirkung von der Stärke der Säure nicht finden können.

Die Frage der *Abspaltbarkeit von Zucker aus Eiweiss* ist, nachdem man bereits früher die Bildung von Kohlehydrat aus Eiweiss beim Behandeln derselben mit Säure konstatirt hatte, von F. Blumenthal und P. Mayer[1]) näher studirt worden. Dieselben erhielten durch Kochen eines aus Eigelb bereiteten, von jeder Spur von Kohlehydraten freien Albumins mit 4—5 %ig. Salzsäure eine Lösung, welche Fehling'sche Lösung reducirte und aus der ein bei 203° schmelzendes Osazon erhalten wurde, das in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Glukosazon entspricht. Jedenfalls ist hierdurch bewiesen, dass aus Eiweiss ein Zucker und zwar eine Hexose abspaltbar ist. Da die nach Abspaltung der Kohlenhydratgruppe verbleibenden Reste noch immer die Eigenschaften der Albumine zeigen, bei weiterer Behandlung mit Säuren aber kein Kohlehydrat mehr liefern, so wird das Eiweissmolekül dadurch, dass man die Kohlehydratgruppe frei macht, nicht zertrümmert, wie bei der Fäulniss oder Pankreasverdauung. Es scheint vielmehr, dass das Eiweissmolekül mit Kohlehydraten den Glykosiden analoge Verbindungen zu liefern vermag.

K. Morishima[2]) veröffentlichte eine Arbeit über den *Eiweissstoff des Weizenklebers.* Der Verfasser gelangte zu dem Resultate, dass im Weizenkleber nur ein Eiweissstoff, welcher nach der Formel $C_{185}H_{290}N_{50}SO_{58}$ zusammengesetzt sein soll, enthalten ist. Derselbe wird mit dem Namen Artolin belegt; er stimmt im grossen und ganzen mit dem Körper überein, den Ritthausen als Pflanzenleim oder Gliadin und Osborne und Voorhees als Gliadin bezeichnet haben.

Beiträge zur Kenntniss der in der *Seide enthaltenen eiweissartigen Körper* lieferte G. Wetzel[3]). Man kennt als solche das Fibroïn und den Seidenleim. Zur Darstellung des letzteren diente eine durch Auskochen gelber Rohseide mit Wasser über 100° erhaltene Lösung, die in der Kälte zu einer Gelatine erstarrte. Die warme Lösung wurde mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, mit H_2S zerlegt und das Filtrat mit Alkohol gefällt. Die ausgefallenen weissen Flocken wurden mit Alkohol

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1899, 277.
2) Arch. f. experim. Pathol. und Pharmakol. 1898, 544.
3) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1899, 26. 558.

und Aether gewaschen und durch Verdunstenlassen des Aethers an der Luft getrocknet. — Das Fibroïn wurde erhalten, indem Rohseide so lange mit 5 %iger Natronlauge behandelt wurde, bis die Seidenfäden in kürzeste Bruchstücke zerfielen. Mikroskopisch bestand das Präparat aus feinen doppeltbrechenden Stäbchen mit zackigen Bruchenden. — Verfasser stellte dann auch noch Conchiolin dar. Dasselbe wurde aus dem rothen Theile der riesigen Steckmuschel (Pinna nobilis) als ein organischer Rest erhalten, der übrig blieb, nachdem die Schalen mit 5—10 %iger Salzsäure vollständig entkalkt, mit Wasser bis zur Entfernung der Salzsäure gewaschen und schliesslich mit Alkohol und mit Aether behandelt worden waren. Alle drei Körper liefern mit Säuren unter anderen solche Zersetzungsproducte, die mit Phosphorwolframsäure fällbar sind, also einen basischen Charakter haben. Es muss daher in ihnen die Gegenwart einer basische Körper liefernden Gruppe angenommen werden.

Ueber Mutase. Mutase wird aus Nährpflanzen lediglich durch physikalisch-mechanische Mittel gewonnen, wobei Stärke und Cellulose bis auf Spuren ausgeschieden werden. Sie stellt ein gelbliches, würzig riechendes, ziemlich indifferent schmeckendes Pulver dar, welches schwach hygroskopisch und in kaltem Wasser zum Theil löslich ist. Sie enthält 9,85 % Wasser, 58,27 % Eiweiss, 0,62 % ätherlösliche Stoffe, 21,60 % stickstofffreie Extractivstoffe, 9,65 % Salze (wovon 2,496 % P_2O_5, 0,814 % CaO, 0,358 % F_2O_3). Von den Eiweissstoffen ist etwa die Hälfte in Wasser löslich; hiervon wird ein kleiner Teil in der Hitze koagulirt, der gelöst bleibende Rest giebt Albumosereaction [1]).

Ein Beitrag zur Kenntniss des Caseons (Plasmons); von M. Wintgen [2]). Nach Untersuchungen des Verf. besteht das nunmehr Plasmon genannte Präparat aus 10,66 % Wasser, 11,07 % Stickstoff, 70,51 % Stickstoffsubstanz (Stickstoff × 6,37), 4,40 % Fett, 4,20 % Milchzucker, 6,96 % Asche. Die Asche enthält 5,14 Kali (K_2O), 16,78 Natron (Na_2O), 1,61 Magnesia, 32,68 Kalk, 38,56 Phosphorsäure, 3,60 Kohlensäure, 1,70 Chlor und 1,62 Schwefelsäure (SO_3). Da die in der Milch vorhandenen Alkalisalze bis auf die im Coagulum eingeschlossene Serumflüssigkeit entfernt worden sind, so ist der Gehalt an Alkalien im Caseon zum überwiegenden Theil auf zugesetztes Natriumbicarbonat zurückzuführen. — Die Ausnutzung des Stickstoffes beträgt rund 95 %. 1 kg verdauliches Eiweiss kostet in Form von Plasmon 9,00, in Form von Fleisch 8,75 Mk. Das Präparat besitzt in erster Linie für die Krankenpflege eine Bedeutung als Eiweissnährmittel.

Tropon-Patente. Finkler in Bonn erhielt unter No. 93042 ein D. R.-P. für ein Verfahren zur Gewinnung von Eiweisssubstanzen aus animalischen oder vegetabilischen Körpern. Die

1) Centralbl. inn. Med. 1899, S. 601, durch Chem. Rep. 1899, S. 192.
2) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, S. 761.

Erfindung bezweckt bekanntlich, das aus den verschiedensten Produkten animalischer oder vegetabilischer Abstammung gewonnene Eiweiss in einen zum Genusse und zur Ernährung geeigneten Zustand überzuführen, so dass die den Geschmack und das Aussehen beeinträchtigenden Nebenbestandtheile entfernt sind und das Product geruchlos, unverderblich und verdaulich ist. 1. Das Verfahren bei Blut ist folgendes: Nach früheren Patenten wurde aus Blut das Eiweiss dargestellt, indem man nach Coagulirung desselben die unbrauchbaren Beimengungen extrahirte und dann das Eiweiss mit Wasserstoffperoxyd bleichte. Hier wird dies in einer Operation erreicht, indem man auf das Blut nach Verdünnung mit Wasser und Zufügung von etwas Kochsalz, bis zu gleichen Theilen 10 %ig. Wasserstoffperoxyd in der Siedehitze einwirken lässt. Hierdurch werden die Farbstoffe, Riechstoffe und Fette zersetzt und löslich gemacht, die Bacterien abgetötet und ihre Stoffwechselproducte unschädlich gemacht und können durch Auspressen von dem coagulirten Eiweisse getrennt werden. 2. Werden Fleischmehl, Fischmehl, Fleischrückstände verwendet, so wird der Leim, die leimgebenden Substanzen und die Salze mit verdünnten Säuren (bis zu 1 %) und Laugen entfernt, die so gewählt sind, dass das Eiweiss unverändert bleibt, und dann in entsprechender Weise wie oben verfahren. Ist viel Fett vorhanden, so muss noch eine Extraction desselben mit Alkohol, Aether, Benzin oder Schwefelkohlenstoff erfolgen, oder es wird vorher durch Potasche- oder Natronlauge (0,1 %ig.) verseift und mit Wasser ausgekocht. Bei Fischmehl wird mit einer neutralen Seifenlösung ausgekocht und diese mit Alkohol entfernt. Nach einem Zusatz-Patente (103538) kann die Wirkung des Wasserstoffperoxydes ersetzt werden durch eine Oxydation mittelst chlorsaurer Salze und einer Säure oder Reduction mittelst phosphoriger Säure, oder man zersetzt alle Nichteiweissstoffe mit Hilfe von Phosphorsäure in der Siedehitze, wobei diese Stoffe gleichzeitig gelöst werden.

Ueber Chloralbacid; von W. Fleiner[1]). Wie bekannt, besitzen die Eiweisssubstanzen eine besondere Affinität zu den Halogenen. Diese spricht sich darin aus, dass Eiweiss, sobald es mit Halogenen in Berührung kommt, mit denselben sich umzusetzen beginnt. Bei dieser Umsetzung entstehen neben reichlichen Mengen von Halogenwasserstoff mit Halogen intramolekular substituirte Eiweisskörper. Durch Beseitigung des jeweils bei der Halogenirung entstehenden Halogenwasserstoffs wird das Eiweissmolekül für weitere Halogensubstitution zugänglich gemacht. Bei dieser Halogenirung in dauernd neutraler Lösung gelangt man zuletzt zu Halogeneiweisssubstanzen mit constantem Gehalt an intramolekular gebundenem Halogen und damit zu Vergleichszahlen für die molekulare Grösse der einzelnen Eiweisskörper, sowie ihrer Derivate. Wirkt also Chlor auf Eiweiss ein, so bildet

1) Münch. med. Wchsch. 1899, S. 1.

sich einerseits Chlorwasserstoff und andererseits Chloreiweiss. Beseitigt man die entstandene Salzsäure, so tritt von neuem Chlor in das Molekül ein. Das mit Chlor substituirte Eiweiss ist die Grundsubstanz des Chloralbacids. Je mehr Chlor es enthält, um so energischer wirkt es als Chlorüberträger. Ein an substituirtem Chlor reiches Präparat erhält man auf drei verschiedenen Wegen: 1. Wenn man in constant neutraler Lösung chlorirt; alsdann kommt man zuletzt zu gesättigten Chloreiweisskörpern. 2. Wenn man das durch Chlorirung erhaltene Chloreiweiss mittelst Spaltung von seinen chlorfreien Theilen befreit und nur den chlorhaltigen Theil verwendet. Solche Spaltungsproducte liefert sowohl die Zerlegung mit Säuren, als diejenige mit Alkalien. 3. Aus der Kombination von 1 und 2 erhält man die mit substituirtem Chlor am reichlichsten versehenen Eiweisspräparate. Das Chloralbacid ist frei von anorganischen Chlorverbindungen und enthält, wenn ungespalten, 1—2 % Chlor, wenn gespalten, 3—4 % Chlor. Nährwerth und Resorption ist beim ersteren grösser als beim zweiten. während die gespaltenen Präparate stärkere Chlorwirkung erkennen lassen. Das zuerst zur Verfügung gestellte Präparat bestand aus einem braunen harzigen Pulver, das etwas nach Fettsäuren roch. Es war unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in schwachen Laugen und alkalischen Mineralwässern. Das jetzt von L. W. Ganz in Frankfurt a. M. in den Handel gebrachte Präparat ist Chloralbacidnatrium, löslich in Wasser, vollständig frei von Fettsäuren. Es wird als Pulver in Dosen von 1—2 g in Oblaten oder als Tablette (0,3—0,5 g) vor den Mahlzeiten genommen. Es wird an Stelle von Salzsäure bei denjenigen atonischen Verdauungsstörungen gegeben, die mit Appetitlosigkeit, Salzsäuremangel, abnormer Bildung organischer Säuren, mangelhafter Darmresorption und Verstopfung einhergehen. Es wirkt nicht auf den Magen allein, sondern auch auf den Darm.

Ueber Bromeigone. Mittheilungen aus dem Laboratorium der Chemischen Fabrik Helfenberg Act.-Ges. vorm. Eug. Dieterich[1]).

Ueber Einführung von Jod in das krystallisirte Serum- und Eieralbumin; von Kurajeff[2]). Verfasser hatte sich die Aufgabe gestellt, die Bildung von Jodeiweissverbindungen, ausgehend von krystallisirtem Eiweiss und unter wechselnden Bedingungen zu studiren. Von den derzeit in genügender Menge in krystallinischem Zustande beschaffbaren Eiweisskörpern, Eieralbumin, Serumalbumin und Hämoglobin, hat K. für seine Zwecke nur die beiden ersten herangezogen. Aus seinen Versuchen zeigt sich, dass die Jodeinführung bei gut individualisirten Eiweisskörpern grosse Verschiedenheiten zwischen ihnen hervortreten lässt, und die Aufnahmefähigkeit für Halogene somit, wie auch Blum und Vaubel hervorheben, unter jene Momente aufzunehmen ist, welche eine chemische Charakterisirung der einzelnen Proteïnstoffe ge-

1) Pharm. Ztg. 1899, 780.
2) Zeitschr. physiol. Chem. 1899, XXVI, S. 463.

statten. Dabei sind die bisher gefundenen Werthe, 9 % Jod für reines Eieralbumin, 12 % Jod für Serumalbumin, sicher nicht die am weitesten auseinanderliegenden, denn das Roheiweis des Hühnereies enthält Proteïnstoffe mit viel geringerem Bindungsvermögen (sicher unter 6,2 % Jod), während die Beobachtung von Blum und Vaubel, dass das nicht weiter gereinigte Myosin 11—12 % Jod aufnimmt, auf die Anwesenheit noch höher jodirbarer Eiweisskörper im Muskelplasma schliessen lässt. Die Verwendung der Jodaufnahmefähigkeit für die Unterscheidung der Proteïnstoffe würde sehr an Werth gewinnen, wenn sich sicherstellen liesse, von welchen Struktureigenthümlichkeiten der einzelnen Eiweissstoffe sie abhängt. Darüber sind weitere Untersuchungen im Gange.

Arsencaseïnate. Arsenverbindungen des Kaseïns werden dadurch erhalten, dass man freies Caseïn in Alkohol suspendirt und mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung einer Arsenhalogenverbindung mehrere Stunden kocht. Der Alkohol kann auch durch ein anderes indifferentes Suspensionsmittel, wie z. B. Aceton oder conc. Salzlösung ersetzt werden. Die neuen Substanzen sind in Wasser und verdünnten Alkalien leicht löslich, werden jedoch aus diesen Lösungen durch Säuren ausgefällt. Das Arsen sowohl wie das Halogen lassen sich durch die üblichen Reactionen erst nach der Zersetzung der Substanzen nachweisen. Die Arsencaseïnate sollen zu medicinischen Zwecken Verwendung finden. D. R.-P. 104496. Chem. Fabr. Pfersee-Augsburg [1]).

Herstellung neutraler Verbindungen der Alkalien mit Eiweiss. Das gefällte, noch feuchte Eiweiss wird mit Alkalicarbonat bis zur glasigen Quellung bezw. zähen Dickflüssigkeit mit oder ohne Unterstützung der Reaction durch Wärme verarbeitet und das erhaltene Product getrocknet. Das Verfahren kann auch zweckmässig in einer aus Kohlensäure bestehenden oder solche enthaltenden Atmosphäre vorgenommen werden. D. R.-P. 100977. G. Döllner, Rixdorf [2]).

Aluminiumcaseïnat, ein gelblich weisses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, ist von R. Meyer [3]) dargestellt worden. Es wird zuerst Milch durch mehrmaliges Erhitzen auf 62° C. von Albumin befreit, dann sterilisirt, mit Liquor Aluminii subacetici versetzt, das ausgefällte Aluminiumcaseïnat mittelst Wasser gut ausgewaschen, das letztere durch Alkohol verdrängt und das Präparat schliesslich mit Aether entfettet. Nachdem dasselbe bei mässiger Temperatur getrocknet ist, zerreibt man es zu Pulver; specifisches Gewicht 1,3, Aluminiumgehalt 5 %. Bei Darm-Catarrhen werden jüngsten Kindern stündlich 0,03 g, Erwachsenen 0,25 bis 0,3 g des adstringirend wirkenden Caseïnates gegeben.

Darstellung von Verbindungen des Caseïns mit Schwermetallen, wie z. B. Quecksilber, Silber, Eisen. Das vorliegende Verfahren

---

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 752. 2) ebenda S. 89.
3) Pharm. Ztg. 1899, 683.

ermöglicht die Anwendung von freiem Kaseïn bei der Darstellung von Verbindungen desselben mit Schwermetallen und besteht darin, dass man Caseïn in starkem Alkohol suspendirt und mit einer concentrirten wässerigen oder alkoholischen Lösung des betreffenden Metallsalzes mehrere Stunden bei gelinder Temperatur kocht. Die Quecksilberverbindung wird als schwach gelblich gefärbtes Pulver mit 6,9 % Quecksilbergehalt, die Silberverbindung als braunes Pulver mit 15,47 % Silbergehalt und die Eisenverbindung als gelbbraunes Pulver mit 3,54 % Eisengehalt erhalten. Die beiden letzteren sind in Wasser unlöslich, erstere ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser spärlich löslich; dagegen sind alle Producte in verdünntem Alkali ziemlich leicht löslich, woraus sie durch Säuren wieder abgeschieden werden. Das Metall kann aus den Lösungen durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht gefällt werden. D. R.-P. 100874, Chem. Fabr. Pfersee-Augsburg [1]).

Darstellung wasserlöslicher Verbindungen der Pflanzenglobuline mit den Schwermetallen. D. R.-P. No. 101683 von Victor Kaufmann in Stuttgart. Durch Liebrecht und Röhmann ist bekannt, dass neutrale Caseïnalkalilösungen durch Silbersalze u. dergl. bei vorsichtigem Zusatz derselben nicht gefällt werden. Dem gegenüber zeigen die neutralen Pflanzenglobulinalkalilösungen ein abweichendes Verhalten; es gelingt nicht, sie mit Schmermetallsalzen zu versetzen, ohne dass ein auch beim Erwärmen unlöslicher Niederschlag entsteht. Wohl aber kann man das Entstehen dieses Niederschlages vermeiden, wenn man statt einer neutralen Globulinlösung eine (gegen Phenolphtaleïn) alkalische verwendet. Hierbei reagirt die ursprünglich alkalische Globulinlösung nach Zusatz des Schwermetallsalzes und erfolgter Reaction gegen Phenolphtaleïn sauer oder neutral, vorausgesetzt, dass der verwendete Alkaliüberschuss nicht zu gross war. Die erhaltene Lösung kann man entweder im Vacuum zur Trockne verdampfen oder in einen grossen Ueberschuss von Alkohol giessen, worauf sich die wasserlösliche Metallverbindung abscheidet. Viel reinere, von Reactionssalz befreite Verbindungen erhält man, wenn man die erhaltene Lösung erst gegen Wasser, sodann gegen Alkohol dialysirt. Die neuen Producte sollen für pharmaceutische Zwecke Verwendung finden.

Liquor Ferri albuminati. In der Apoth.-Ztg. [2]) wurde angeführt, dass beim Eingiessen der Eiweisslösung in die Eisenoxychloridlösung oftmals keine Fällung, selbst nach vorsichtigem Zusatze von Natronlauge, eingetreten oder eine Fällung entstanden ist, die sich schwer auswaschen liess und dann wieder in Lösung ging. Ganz glatt verlief aber die Darstellung des Präparates, wenn eine frisch bereitete Eisenoxychloridlösung verwendet wurde.

Darstellung einer Verbindung von Nucleïn und Eisen. Amer.

---

1) Chem.-Ztg. 1899, S. 67. 2) Apoth.-Ztg. 1899, 205.

Pat. No. 637354 für K. Schwickerath in Detroit, Mich. Zu einer alkalischen Lösung von Nucleïn setzt man ein lösliches Eisensalz in Lösung zu, fällt die resultirende Verbindung von Nucleïn und Eisen, scheidet den Niederschlag ab, wäscht und trocknet ihn. Die so erhaltene neue lösliche Verbindung von Nucleïn und Eisen enthält ca. 4,5 % Eisen und ca. 4,5 % Phosphor, im Nucleïn gebunden, sie wird nicht gefällt durch Alkalien, Ammoniumsulfid, noch durch verdünnte Säuren, ist geschmacklos und nicht adstringirend. In einem weiteren amer. Pat. No. 637355 ist demselben Erfinder eine in analoger Weise dargestellte Quecksilbernucleïnverbindung geschützt, die ca. 10 % Quecksilber enthält und in Wasser löslich ist[1]).

Leicht lösliche Silberverbindungen der Proteïnstoffe. Zur Darstellung von leicht löslichen Silberverbindungen der Proteïnstoffe, welche das Silber in einer so festen Bindung enthalten, dass es ohne Zerstörung des Moleküls nicht nachweisbar ist, werden die durch Einwirkung von Silbersalzen oder feuchtem Silberoxyd auf Proteïnstoffe erhältlichen unlöslichen Verbindungen durch Behandlung mit Albumosen in Lösung gebracht. Man lässt z. B. eine mässig concentrirte Lösung von 1 kg Pepton langsam unter Umrühren in eine 10 %ige Lösung von Silbernitrat einlaufen. Der so erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und darauf noch feucht in 2 kg einer heissen 50 %igen Lösung von Protalbumose eingetragen. Digerirt man dann das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade, so geht der Peptonsilberniederschlag in Lösung. Diese Lösung wird im Vacuum zur Trockne eingedampft. Der trockene Rückstand wird gepulvert und stellt dann ein braunes in Wasser leicht lösliches Pulver dar. Statt der Protalbumose lassen sich auch andere lösliche Albumosen, wie Deuteroalbumose, auch Gemische von Protalbumose und Deuteroalbumose etc. verwenden. Die so erhaltenen neuen Silberverbindungen bilden feste, leicht und klar in Wasser lösliche Körper von hohem Metallgehalt (bis zu 11 %), welche das Silber in so fester molekularer Bindung enthalten, dass es selbst durch Salzsäure nicht abgespalten wird. Im Gegensatz hierzu werden die bisher beschriebenen löslichen Silbereiweissverbindungen durch Säuren zersetzt, enthalten also offenbar das Metall nur in einer lockeren, salz- oder doppelsalzartigen Bindung. Auf die ausserordentlich feste Bindung des in ihnen enthaltenen Silbers ist es wohl zurückzuführen, dass die neuen Körper keinerlei Reiz- oder Aetzwirkung auf die Schleimhäute ausüben, ohne dass sie deshalb die baktericide Wirkung einer Silberverbindung eingebüsst hätten. Ausserdem fällen sie im Gegensatz zu anderen Silberverbindungen Eiweiss nicht mehr. D. R.-P. 105866, Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co[2])

Argonin-L. ist ein durch die Höchster Farbwerke dargestelltes „lösliches“ Argonin. Während das gewöhnliche Argonin nur unter

1) Chem.-Ztg. 1899. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1098.

Zuhilfenahme von kochendem Wasser in Lösung gebracht werden kann, soll das neue Präparat bereits mit kaltem Wasser Monate lang unverändert bleibende Lösungen geben. Das Argonin-L. enthält 10 % Silber und wird in einprocentigen Lösungen angewendet.

Formaldehydverbindungen der Proteïnkörper. Wasserlösliche Formaldehyd-Proteïnverbindungen werden dargestellt, indem man 5—10 % Formaldehyd zu Proteïnen, wie Gelatine, Chondrin, Glutin, zusetzt, welche mit heissem Wasser zu einer halbflüssigen Masse gemischt sind. Die Mischung wird umgerührt und das breiige Product im geschlossenen Gefässe auf 120—150° erhitzt, bis es flüssig wird. Die Flüssigkeit wird concentrirt, der Rückstand bei 100—120° getrocknet und dann pulverisirt und mit Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel für Formaldehyd behandelt. Substanzen, welche Formaldehyd abgeben können, oder Verbindungen, welche diesem oder dem Methylenglykol analog sind, können in dem vorstehenden Verfahren den Formaldehyd selbst ersetzen. Engl. Pat. 25942. A. Classen, Aachen [1]).

Darstellung von neuen, in Wasser löslichen, beim Kochen gelöst bleibenden Eiweissverbindungen. Man vermischt 4 kg Eiereiweiss mit ca. 25 g 40 %igem Formaldehyd und lässt einige Zeit stehen. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt und unter wiederholtem Wasserzusatz gekocht, bis der gesammte Formaldehyd verdampft ist. Die Lösung wird filtrirt und bei nicht zu hoher Temperatur, ev. im Vacuum concentrirt oder eingekocht. Die Lösung des neuen Eiweisskörpers (Protogen) verhält sich in seinen Reactionen folgendermaassen. Sie ist gelblich, durchsichtig, linksdrehend, giebt die Biuret- und Xanthoproteïnreaction. Durch Säuren, starken Alkohol, Aceton wird das Eiweiss in Wasser löslicher Form gefällt, Ammoniak, Soda bewirken keine Fällung. Dampft man die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene, so geht das Eiweiss in die unlösliche Form über. D. R.-P. 102455, Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. [2]).

Wirkung des Formaldehyds auf die Eiweisskörper, Umwandlung der Peptone und Albumosen in eiweissartige Producte; von Charles Lepierre [3]). In der Kälte ist die Einwirkung des Formaldehyds auf die in Frage stehenden Producte, Hetero-, Proto- und Deuteroalbumosen und die wirklichen Peptone gleich Null, bei Wasserbadtemperatur hingegen (2 Theile Substanz, in 5 Theilen Wasser gelöst, wurden mit 2—3 Theilen käuflichen Formals erhitzt) ist sie sehr bemerkenswerth. Die Resultate waren die folgenden: Die Protoalbumosen gehen durch Einwirkung von Formaldehyd in der Hitze in in heissem Wasser, 10 %iger Kochsalzlösung und Sodalösung unlösliche Körper über. Bei den Deuteroalbumosen hängt die Wirkung des Formaldehyds von der

1) Durch Chem. Ztg. 1899, S 253. 2) Durch Chem. Ind. 1899, S. 204. 3) Compt. rend. 128. 739.



Zusammensetzung der Deuteroalbumosen und der Einwirkungsdauer ab. Die Deuteroalbumosen gehen zuerst in Protoalbumosen, dann in die unlöslichen Producte über. Die wirklichen Peptone werden zuerst in Deutero- dann in Protoalbumosen übergeführt. Durch Erhitzen dieser bei der Einwirkung von Formaldehyd auf die genannten Eiweisskörper entstandenen Produkte während 2 Stunden im Autoklaven auf 110° werden die Ausgangskörper regenerirt. Die durch Formaldehyd gebildeten Condensationsproducte besitzen die charakteristischen Eigenschaften der Proteïnsubstanzen, zeigen also die bekannten Eiweissreactionen. Im Gegensatz zu der Ansicht Trillats sind sie jeglicher Assimilation durchaus nicht unzugänglich, denn sie werden, wenn auch langsam, in normaler Weise verdaut.

Einfluss des Formalins auf einige Eiweisskörper, Fermente und Enzyme; von Bliss und Novy[1]). Verf. studirten den Einfluss, welchen Formalin auf einige Eiweisskörper, Fermente und Enzyme ausübt. Fibrin wird in eine Modification verwandelt, in der es weniger leicht von Pepsin und Trypsin verdaut wird, gar nicht von Papaïn. Aehnlich verhält sich unter den gleichen Bedingungen das Caseïn der Milch, das auch dann durch Lab nicht zur Gerinnung gebracht wird. Pepsin wird durch Formaldehyd nicht verändert, man kann es daher gut mit letzterem conserviren, dasselbe gilt für Lab. Papaïn dagegen verliert seine proteolytischen Eigenschaften, ebenso Trypsin. Amylopsin und Pthyalin werden nur durch concentrirtere Formalinlösungen zerstört, Malzdiastase wird nicht beeinflusst. Diese Feststellungen beziehen sich auf ganz schwache Formalinlösungen.

Neue antiseptische Stoffe stellen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer[2]) dar durch *Einwirken aromatischer Aldehyde auf Proteïnstoffe.* So z. B. wird 1 kg Caseïn mit dem doppelten Gewicht Alkohol angefeuchtet und nach Zusatz von 150 g Salicylaldehyd 4 bis 5 Stunden auf 120° im Autoclaven erhitzt. Das erhaltene bräunliche Reactionsproduct wird mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet. Durch Einwirkung von 120 g Benzaldehyd auf 1 kg Somatose und Erhitzen im Autoclaven bei 110° wird ebenfalls ein braunes Pulver gewonnen. Beide Producte sind in organischen Lösungsmittel unlöslich, dagegen leicht löslich in Wasser. Das Benzaldehyd-Präparat erinnert im Geruch und Geschmack etwas an Bittermandelöl. Ganz ähnlich verhalten sich die Condensationsproducte anderer Proteïnkörper wie Eieralbumin, Gelatine, Gluten, Pepton mit den obengenannten, sowie anderen aromatischen Aldehyden.

Tannocasum; von G. Romijn[3]). 1 kg Caseinum depuratum, auch Lactarin genannt, wird mit Hilfe von Natriumcarbonat in 10 Liter Wasser gelöst. Hierauf wird unter Umrühren eine Lö-

1) Journ. of exper. medec. 1899, No. 1; durch Berl. klin. Wchschr. 1899, No. 17. 2) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899, S. 959.
3) Pharm. Weekbl 1899, No. 44.

sung von 700 g Acidum tannicum in 3 Liter Wasser und 100 cc Formalinlösung hinzugefügt. Nun setzt man sehr verdünnte Salzsäure in geringem Ueberschuss hinzu, presst den entstandenen Niederschlag ab, erhärtet durch Erhitzen und erhält so eine hellgraue Masse, die man pulverisirt. Die Verbindung spaltet sich erst im Darme.

Darstellung schwer löslicher Tannin-Formaldehyd-Eiweissverbindungen. Dem Magen- und Darmsafte schwer zugängliche Tannin-Formaldehyd-Eiweissverbindungen werden dadurch erhalten, dass man das bekannte Tannin-Formaldehyd in alkoholischer oder alkalischer Lösung mit Lösungen von Eiweisskörpern behandelt mit oder ohne Neutralisation derselben und auf die so dargestellten Tannin-Formaldehyd-Eiweissverbindungen die Arbeitsmittel des längeren Erhitzens oder der Behandlung mit Alkoholen oder Säuren einwirken lässt. Die erhaltenen Verbindungen sind weisslich-röthliche Pulver; sie sind unlöslich in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln, allmählich löslich in Alkalien. Mit reiner Schwefelsäure erhitzt, werden sie ebenso wie Tannin-Formaldehyd erst grün und dann blau gefärbt. Sie enthalten etwa 43 % Tannin-Formaldehyd. D. R.-P. 104237. Knoll & Co., Ludwigshafen [1]).

Verbindung aus Ichthyolsulfosäure, Albumin und Formaldehyd. Der Niederschlag, welcher durch die Einwirkung von Ichthyolsulfosäure auf Albumine mit einer Formaldehydlösung entsteht, wird zunächst erhitzt, darauf abfiltrirt und getrocknet. Diese neue Verbindung stellt ein graugelbes, geschmack- und geruchloses Pulver dar, welches unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und verdünnten Säuren ist, sich aber langsam in verdünnten Alkalien löst. Amer. Pat. 626413. A. Eichengrün-Elberfeld [2]).

Alkaloïd-Caseïn-Verbindungen. Die Darstellung von Verbindungen, welche Alkaloïde und Caseïn enthalten, geschieht, indem man die Lösung des Alkaloïdes auf Caseïn einwirken lässt in Gegenwart eines Alkalis. Amer. Pat. 623110. F. Thomas, Aachen [3]).

Glutolin, ein eiweissähnlicher Körper (Albuminoïd), wurde von Faust[4]) aus Pferdeblutserum gewonnen. Wie Glutin liefert auch das Glutolin bei der Spaltung mit Mineralsäuren Glykokoll, jedoch weicht sein Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt von dem der Glutine ab. In Ammoniakflüssigkeit und Alkalien ist das Glutolin löslich. Säuren scheiden es wieder aus, die Biuretreaction giebt es deutlich, mit Millon's Reagens tritt nur schwache Rothfärbung ein, beim Kochen mit alkalischer Bleilösung beobachtet man keine Schwefelabspaltung (Unterschied von den echten Eiweisskörpern); das Glutolinmolekül enthält, wie Glutin, nur wenig Schwefel.

Synthese von Körpern, welche Peptonreactionen zeigen. Zu

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 724. 2) ebenda S. 549.
3) ebenda S. 526. 4) Arch. f. exper. Pathol. 1898, 309.

der Condensation von Phenolen und Amidosäuren benutzt Lilienfeld[1]) ausser Phosphoroxychlorid auch Phosphorpentachlorid, Phosphorpentoxyd oder Phosphorsulfochlorid, um Körper zu erhalten, welche die Reactionen der Peptone zeigen. Das Verfahren ist folgendes: 20 g Phenol und 20 g Amidoessigsäure werden unter allmählichem Zusatz von 60 bis 120 g Phosphoroxychlorid so lange erhitzt, bis die Reactionsmasse mit Kupfersulfat die Biuretreaction zeigt. Zur Isolirung des Reactionsproductes wird die Masse mit Alkohol versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Das so erhaltene Chlorhydrat wird mit Phosphorwolframsäure zersetzt. Eine zweite Pepton-Synthese Lilienfeld's[2]) besteht in Folgenden: Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Th. Asparagin, 1 Th. Paraamidobenzoësäure, 2 Th. Phenol und 3 Th. Metaphosphorsäure im Paraffin- oder Oelbade, bis kleine Proben der Schmelze ein Zunehmen der Biuretreaction an Stärke nicht mehr zeigen, lösst dann die Masse in Wasser, übersättigt bis zur bleibend starken alkalischen Reaction mit conc. Baryumhydroxydlösung und stellt 24 Stunden bei Seite. Nach dem Abfiltriren fällt man das überschüssige Baryumhydrat genau mit Schwefelsäure aus, engt das Filtrat im Dampfbade ein und versetzt es schliesslich behufs Abscheidung des gebildeten Peptons mit starkem Alkohol. Die Ausfällung wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Abscheiden mit Alkohol gereinigt und nach gründlichem Auswaschen mit absolutem Alkohol sowie Erschöpfen mit Aether in der Luftleere getrocknet. Um ein möglichst aschefreies Product zu erhalten, empfiehlt sich die Verwendung der dickflüssigen, in Platintiegeln hergestellten Metaphosphorsäure, die zuerst in den Reactionskolben einzuwägen ist. Von dem Producte der ersten Pepton-Synthese unterscheidet sich das Asparagin-Pepton vortheilhaft durch die Linksdrehung des polarisirten Lichtstrahles, Tyrosinbildung beim Behandeln mit Mineralsäuren, gute Ausbeute und rein weisse Farbe. Als Spaltungsproducte seien noch erwähnt: Asparaginsäure, Indol, ferner auch tiefere Oxydationsproducte, wie Oxalsäure, Benzoësäure, Kohlensäure und endlich Ammoniak.

Die Peptonsynthese nach Lilienfeld, welche auf einer Condensation von Phenol und Amidoessigsäure mit Hilfe von Phosphoroxychlorid beruht, hat Klimmer[3]) einer kritischen Prüfung unterzogen. Er gelangt zu dem Ergebnisse, dass aus dem Fehlen der Biuretreaction und aus der leichten Spaltbarkeit des Lilienfeld'schen sog. „synthetischen Peptons" in seine beiden Componenten Phenol und Amidoessigsäure hervorgeht, dass genanntes Condensationsproduct gar kein Pepton ist.

Bestimmung der Albumosen und Peptone. 50 cc einer 5%igen Rohpeptonlösung werden nach J. Effront[4]) mit $\frac{1}{10}$-Normal-Natronlauge neutralisirt und 2 Stunden stehen gelassen, durch

1) Chem.-Ztg. 1899, 89. 2) Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, 69.
3) Journ. f. prakt. Chem. 1899, 280. 4) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 246.

ein gewogenes Filter filtrirt, mit Wasser und absolutem Alkohol gewaschen, bei 100° C. getrocknet und das Syntonin gewogen. Dann muss noch eine Aschenbestimmung gemacht werden, um das Reinsyntonin zu erhalten. Weitere 50 cc der Rohpeptonlösung werden mit Normalnatronlauge neutralisirt, mit Wasser auf 55 cc aufgefüllt, nach 2 Stunden filtrirt; 44 cc des Filtrats (= 40 cc ursprüngliche Lösung) werden mit 8 cc Normalsalzsäure und in kleinen Portionen mit 250 cc Alkohol (95 %) versetzt, mit 8 cc Normalnatronlauge neutralisirt und kräftig geschüttelt. Nach 2 Stunden wird der Niederschlag auf gewogenem Filter gesammelt, mit 75 %igem Alkohol gewaschen und die Albumosen gewogen. Das Filtrat wird eingedampft, getrocknet und gewogen. Nach Abzug von 0,468 g zugesetztem Chlornatrium bleibt das Gewicht des Peptons.

Nucleïnpräparate. Ein Präparat aus Nucleïnen, welches deren cellulare Wirksamkeit, ernährende und antitoxische Eigenschaften besitzt und sich als trockenes Pulver aufbewahren lässt, wird, wie folgt erhalten: Die Thyreoïdea- und Thymusdrüse, Gehirn, Knochenmark, Pancreas, Milz, Leber, Speicheldrüsen, Brunner'sche Drüsen, Lieberkühn'sche Follikel u. s. w., werden möglichst bald, nachdem das Thier geschlachtet ist, herausgenommen und zerlegt, um die lymphatischen von den gröberen Geweben zu trennen; dann werden alle bei einer 130° F. (54½° C) nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und zu einem groben Pulver zerrieben. Dieses wird durch Behandlung mit Aether von Fett befreit und wieder in ähnlicher Weise getrocknet. Hierauf wird fein pulverisirt, von Muskelfasern u. s. w. abgesiebt, dann mit einer ätherischen Benzoïnlösung behandelt und der Aether durch Trocknen entfernt. Das Nucleïn wird mit Milchzucker gemischt und in Tabletten oder andere Form gebracht, oder in Glycerin u. s. w. gelöst. Es kann verwendet werden in Fällen von Neurasthenie, Anämie, Marasmus, allgemeiner Schwäche und ähnlichen Krankheiten und als Antitoxin bei Krankheiten, welche auf einem toxischen Keime beruhen. (Engl. Pat. 17610 vom 27. Juli 1897. J. Carnrick, Newyork.)[1]).

Für den *Nachweis des Lysins*, bekanntlich ein Spaltungsproduct des Eiweiss, und für die Gewinnung dieses Körpers empfiehlt A. Kossel[2]) ein Verfahren, welches auf der Darstellung des in Wasser schwer löslichen Picrats $C_6H_{14}N_2O_2 . C_6H_3N_3O_7$ beruht. Man fällt aus dem Gemisch der Zersetzungsproducte des Eiweiss das Basengemisch mit Phosphorwolframsäure, zerlegt den Niederschlag mit Baryt, fällt aus dem Filtrat das Histidin und das Arginin mittelst Silbersulfats und Baryts, filtrirt, entfernt aus den Lösungen die geringen Reste des Silbers und Baryts, dampft bis zur Sirupconsistenz ein und fällt mittelst einer alkoholischen Pikrinsäurelösung das Lysin als Pikrat. Letzteres wird behufs

1) Durch Chem.-Zeitung. 1899.
2) Ztschr. f. physiol. Chem. 1899, 586.

Umwandlung in das Chlorid nach dem Umkrystallisiren in verdünnte Salzsäure eingetragen, die Pikrinsäure mit Aether ausgeschüttelt, zur Trockne verdampft und das Chlorid in wenig heissem Methylalkohol gelöst. Man verdunstet nun zur Sirupconsistenz und fügt wenig heissen absoluten Aethylalkohol hinzu, worauf das Chlorid auskrystallisirt.

Für die *Gewinnung des Lecithins aus Eigelb* eignet sich nach G. Zuelzer[1]) das folgende Verfahren. Man erschöpft das Eigelb in der Kälte mit Aether, destillirt den Aether ab, filtrirt das hinterbleibende Oel bei Brutschranktemperatur und nimmt den möglichst ölfreien Rückstand mit wenig Aether auf. Die ätherische Lösung wird mit Aceton gefällt, worauf man filtrirt, mit Aceton nachwäscht, bis letzteres cholesterinfrei durchgeht, den Niederschlag abermals durch wenig Aether oder Benzol löst und zu der Lösung die mehrfache Menge von absolutem Alkohol hinzufügt. Hierbei fällt ein weisser Niederschlag aus, von dem abfiltrirt wird. Aus dem Filtrat wird durch Fällung mit Aceton oder Abdestilliren des Alkoholäthers das reine Lecithin erhalten.

Serolin. Lässt man nach einem französ. Patente auf 1000 Th. Blutserum 2 bis 5 Th. wässerige 40 %ige Formaldehydlösung einwirken, so erhält man eine zähe und haltbare Flüssigkeit, Serolin genannt, die zum Wasserdichtmachen von Geweben, Papier, Leder (mit Knochenkohle als Wichse) etc., zum Ueberziehen anatomischer Präparate, als Klebemittel etc. verwendet werden kann. Mit Glycerin versetzt, erhält man nach dem Eintrocknen eine formbare Masse, ohne Glycerin eine biegsame, hornartige Masse, welche die Wärme und Electricität schlecht leitet.

Glutin-Kalkphosphat Frische, ausgekochte Rinderknochen werden nach einem Verfahren von Gawalowski[2]) in grosse Stücke zerhackt, entfettet, von den Aetherresten auf kaltem Wege befreit, sodann in gläsernen Extractoren mit conc. Salzsäure behandelt; der Knochenkalk geht in Lösung, Glutin bleibt als weisse, aufgequollene Substanz zurück. Man centrifugirt letztere in einer Porcellantrommel, wäscht in derselben das Glutin mit einer sehr schwachen, wässerigen Natriumcarbonatlösung — das Ablaufwasser reagire nur schwach sauer — und schliesslich mit Alkohol. Kalt getrocknet bildet dieses Knochenglutin eine gelbliche, hornartige Masse. Aus der rückständigen salzsauren Knochenlösung fällt man die Phosphorsäure mit Kalkmilch (aus gebrannten Marmor bereitet) als Tricalciumphosphat, welches, gut gewaschen und an der Luft getrocknet, mit dem Glutin im Verhältnisse 70 : 16 gemischt wird. Das Glutin-Kalkphosphat soll leicht verdaulich sein, und wird es besonders für rhachitische Kinder und schwangere Frauen empfohlen.

Ueber die *Unterscheidung von thierischem und vegetabilischem Leim* berichtete F. Evers[3]). Die Unterscheidung des ersteren

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 27, 255.
2) Pharm. Post 1899, 222. 3) Chem. Ztg. 1899, 338.

von Dextrinleim, Gummi und Mischungen aus Gummi oder Dextrin und thierischem Leim geschieht in bekannter Weise mit Fehling'scher Lösung, welche bei Anwesenheit von Gummi oder Dextrin beim Kochen reducirt wird. Als sichere und einfache Methode zur Unterscheidung des thierischen Leims von dem aus Weizenkleber hergestellten sogen. Pflanzenleim (Eiweissleim, Kleberleim) empfiehlt Evers die folgende: Man löst etwa 1 g der Leimprobe in 10 cc Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz eines Tropfens Natronlauge und giebt dann unter Schütteln einige g Kochsalz oder Magnesiumsulfat hinzu. Die Lösung des thierischen Leims bleibt klar, während Pflanzenleim fast völlig als voluminöser oder gallertartiger Niederschlag ausgefällt wird.

Darstellung einer Tannin-Gelatine-Verbindung (*Tannocoll*). Die leichte Zersetzbarkeit der Tannin-Gelatine-Verbindung lässt sich dadurch vermeiden, dass die genannte Verbindung in wasserfreiem Zustande aufgehoben wird. Trocknet man den beim Vermischen von Tanninlösung mit Gelatinelösung entstehenden Niederschlag bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur, so erhält man eine kleberige Masse, die sich schwer vollständig trocknen und pulvern lässt und als tiefgefärbte Masse beim höheren Erhitzen einer schnellen Zersetzung anheimfällt. Bei weitem leichter gelingt das Trocknen des Productes, wenn man die frisch gefällte Masse ca. 24 Stunden an der Luft liegen lässt und erst dann, nach dem Verdunsten des überschüssigen Wassers bei gewöhnlicher Temperatur, auf dem Wasserbade trocknet. Hierbei ist ein Zusammenbacken des Gelatinetannats nicht zu befürchten. Man verfährt beispielsweise folgendermaassen: 10 l einer 1 %igen Gelatinelösung werden mit 2 l einer 5 %igen Tanninlösung gefällt, der entstehende Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und gepresst. Der Rückstand wird zerbrochen und in dünner Schicht so lange an der Luft ausgebreitet, bis eine Probe auf dem Wasserbade nicht mehr schmilzt. Zur Entfernung der letzten Anteile Wasser kann man auf 150° erhitzen. Das so erhaltene Pulver ist schwach gelblich gefärbt, im übrigen aber geschmack- und geruchlos. Franz. Pat. 278075. Akt.-Ges. f. Anilinfabr., Berlin [1]).

Löslichkeit von Kupfer in Gelatinelösung. Bei der Untersuchung der Einwirkung von Kupfersalzen auf alkalische Lösungen von Eiweissstoffen ist A. Lidow[2]) zur Voraussetzung gelangt, dass die Biuretreaction nichts anderes sei, als Uebergang von Kupfer in Lösung, dass also das Kupfersalz zu colloïdalem löslichen Kupfer reducirt werde. Zur Controle dieser Meinung hat Lidow 39,487 g blankes Kupfernetz in alkalischer Gelatinelösung (150 cc Wasser, 13,6 g Gelatine, 14 g Aetzkali) stehen lassen. Schon am anderen Tage hatte die Flüssigkeit eine violette Färbung angenommen. Nach 48 Tagen waren 3,54 % des Kupfers in Lösung gegangen.

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 89.
2) Journ. russ. phys. chem. Ges. 31, 571.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Pepsin beschrieb Martz in der Soc. chimique de Paris [1]). Man lässt die zu untersuchende Flüssigkeit durch 5 Stunden bei 40 ° auf eine wässerige Lösung von frischem Eieralbumin einwirken; in einem Controlglase hat man dieselbe Menge Eiweisslösung mit einer der Pepsinlösung entsprechenden Menge destillirten Wassers versetzt; man fällt mit Salpetersäure, lässt 12 Stunden absitzen und hat im Vergleiche der Menge des nicht verdauten Eiweisses in den beiden Gefässen ein Mittel zur ungefähren Bestimmung des Pepsingehaltes der ursprünglichen Flüssigkeit.

Einwirkung der Wärme auf Pepsin und Trypsin. Die Einwirkung der Wärme auf das Pepsin wird bekanntlich von verschiedenen Autoren verschieden beurtheilt. Die einen glauben an eine wesentliche Beeinträchtigung der Verdauungskraft, andere wieder an eine Aenderung des Fermentes selbst. Schon im Jahre 1875 fand Finkler, dass frisches, ungetrocknetes Pepsin stärker verdauend wirkte als das getrocknete Präparat, andererseits aber wurde auch durch Schmidt und Salkowski nachgewiesen, dass das einmal getrocknete Pepsin verhältnissmässig widerstandsfähig gegen hohe Temperaturen sei. Drei- bis vierstündiges Erhitzen auf 100 ° soll die verdauende Kraft desselben kaum ändern. V. Harlay hat diese Verhältnisse aufs Neue studirt und nunmehr festgestellt, dass der Vorgang der Pepsinverdauung durch die mehr oder weniger hohe oder lange Erhitzung des Pepsins nicht wesentlich beeinträchtigt wird. Wohl aber erleidet das Pepsin selbst beim trocknen Erhitzen auf 100 ° eine geringe Abschwächung seines Verdauungsvermögens. Vollständig aufgehoben wird diese Kraft, wenn man eine wässerige Pepsinlösung auf 68 ° erhitzt, doch geht die Verdauungskraft einer wässerigen Lösung bereits bei etwa 60 ° bedeutend zurück. Danach dürfen also Pepsinlösungen nicht oder nur sehr mässig erhitzt werden. In ganz ähnlicher Weise verhält sich das Trypsin. Auch dieses bezw. das Pankreatin verträgt längeres Erhitzen auf 100—112 ° und wird wahrscheinlich erst bei 170 ° abgetödtet, während seine wässerigen Lösungen bereits bei 60 ° unwirksam werden.

Ueber die Einwirkung von Borax auf die Verdauungsfermente Pepsin und Pankreatin äusserte sich F. Keppler [2]) auf Grund experimenteller Studien dahin, dass die Anwesenheit von Borax in Nahrungsmitteln im Allgemeinen die Verdauungsfermente in Bezug auf ihre chemische Wirksamkeit in keiner Weise nachtheilig beeinflusst.

Ueber Parachymosin; von Ivar Bang [3]). Die gewöhnlichen Pepsinpräparate enthalten auch etwas Labferment, welches sich bei der Digestion in saurer Lösung ganz eigenthümlich verhält. Digerirt man nämlich die Lösung eines Pepsinpräparates, welches Lab enthält, mit 0,2—0,4 %iger Salzsäure bei 39—40 ° C., so

1) Chem. Ztg. 1899. 2) Pharm. Centralh. 1899, 2.
3) Dtsch. med. Wchschr. 1899, S. 46.

verschwindet die Labwirkung nach einiger Zeit, wenn man die Lösung mit Alkali neutralisirt. Verwendet man dagegen anstatt Lauge Calciumcarbonat, so kann man Tage und Wochen digeriren, ohne dass die Labwirkung verschwindet. Die Pepsinpräparate enthalten ein vom gewöhnlichen Lab (Chymosin) verschiedenes Labferment, welches Verf. Parachymosin nennt. Dass Chymosin und Parachymosin verschiedene Labfermente sind, wird bewiesen: 1. Durch ihr Verhalten bei der Digestion. Das Chymosin wird durch Digestion mit Magensaft in 24—48 Stunden gänzlich zerstört, das Parachymosin muss man viel länger digeriren, um die Labwirkung zu zerstören, wenn man mit Alkali neutralisirt. 2. Die Koagulationszeit einer Chymosinlösung ist von dem Fermentgehalte der Lösung abhängig. Hammarsten fand, dass die Koagulationszeit indirect proportional der Fermentmenge ist. Braucht z. B. eine Chymosinlösung 10 Minuten, um die Milch zu koaguliren, so ist die Koagulationszeit für eine Lösung, welche die halbe Menge Chymosin enthält, 20 Minuten. Verdünnt man eine Parachymosinlösung mit Wasser, so wird die Koagulationszeit verhältnissmässig länger, als man nach obigem Gesetz annehmen sollte, und nach weiterer Verdünnung kommt bald ein Punct, wo man überhaupt keine Gerinnung mehr bekommen kann. 3. Versetzt man Milch mit Chymosin und Chlorcalcium, so wird die Koagulationszeit kürzer, als ohne Chlorcalciumzusatz. Diese beschleunigende Wirkung des Chlorcalciums tritt beim Chymosin noch viel mehr auf. 4. Erhitzt man eine Chymosinlösung kürzere oder längere Zeit bei 70° C. in neutraler oder saurer Reaction, so wird alles Ferment zerstört, die Lösung kann noch so fermenthaltig sein. Eine Parachymosinlösung dagegen kann man in schwach saurer Lösung mindestens 10 Minuten auf 70° C. erhitzen, ohne dass alles Ferment zerstört wird, wenn die Lösung nicht gar zu arm an Ferment ist. Hierbei ist ein bestimmter Säuregrad nötig, der allgemein noch nicht festgestellt ist, da der Albumosengehalt der Lösung hierfür auch von Bedeutung ist. 5. Gegen Alkali ist das Chymosin sehr empfindlich, 0,025 % genügen, um das Chymosin in 24 Stunden zu zerstören. Um das Parachymosin zu zerstören, genügt schon ein Alkalizusatz von 0,01—0,02 % nach einer Einwirkung von $^1/_2$—1 Stunde. Verf. fand weiter, dass das Parachymosin ein Labferment des Schweinemagens ist. Auch im menschlichen Magensaft fand er dasselbe. Ob das Parachymosin beim Menschen immer und das Chymosin nicht vorkommt, wagt B. noch nicht zu sagen. Der Kälbermagen enthält nur Chymosin; auch das Labferment der Fische (Hecht) ist Chymosin.

Ueber ein diastatisches Ferment im Hühnerei; von Joh. Müller[1]). Bei anderen Untersuchungen machte M. zufällig die Beobachtung, dass der Dotter von frisch gelegten Hühnereiern eine beträchtliche diastatische Wirkung auszuüben vermag, welche

1) Münch. med. Wochschr. 1899, S. 1583.

Erscheinung er zusammen mit Masuyama näher verfolgte. Lässt man eine Emulsion aus Stärkekleister und Eidotter 12 bis 24 Stunden stehen und zieht dann die Mischung mit 32 %igem Alkohol aus, so kann man in dem Filtrate nach Entfernung der Fette und Farbstoffe durch Ausschütteln mit Aether sowohl Dextrine als eine gährungsfähige Zuckerart nachweisen. Da zucker- und dextrinfreie Stärke verwandt wurde, da ferner Eidotter nur Spuren von Zucker enthalten und auch die Einwirkung von diastatisch wirkenden Bacterien ausgeschlossen worden war, so können Dextrine und Zucker nur durch eine diastatische Wirkung des Eidotters auf den Stärkekleister entstanden sein. Das Weisse des Hühnereies zeigte eine bedeutend schwächere diastatische Wirkung als der Dotter. Die nähere Untersuchung der amylolytischen Producte mittelst fractionirter Fällung durch wässerige Alkohollösungen ergab, dass neben Erythrodextrin und Achroodextrin eine Zuckerart gebildet wird, die nach ihrem optischen Drehungsvermögen, nach dem Schmelzpuncte des Osazons und nach dem Verhalten gegenüber Hefenpilzen als Isomaltose anzusehen ist. Das Hühnereiferment wird wie das Ptyalin des Mundspeichels und des Pankreassaftes durch Temperatur und Reaction der Lösung stark beeinflusst. In der Kälte ist es schwach wirksam, durch Siedehitze wird es zerstört. Das Optimum der Wirkung scheint bei Körpertemperatur zu liegen. Säuren und Alkalien heben seine Einwirkung auf. Die diastatische Kraft des Ferments ist unter günstigen Bedingungen recht bedeutend. So wurden in einzelnen Versuchen bei Verwendung von 1 l 3 %igen Stärkekleisters innerhalb 24 Stunden bis zu 45 % der Stärke in lösliche Producte übergeführt.

Ueber die Darstellung und chemische Zusammensetzung der Diastase. Auf Grund der Angabe von Payen und Persoz, sowie von Lintner, dass Diastase in 65 %igem Alkohol unlöslich, in 50 %igem Alkohol dagegen löslich ist, hat A. Wróblewski[1]) folgendes Verfahren ausgearbeitet: 3 kg fein zerstossenes Malz lässt man einen Tag lang mit 6 l 68 %igem Alkohol in Berührung, presst darauf ab und macerirt den Rückstand 24 Stunden lang mit 6 l 45 %igem Alkohol. Dann wird abfiltrirt, der Rückstand nochmals mit 45 %igem Alkohol macerirt und beide Filtrate vereinigt. Nach Zusatz von so viel 96 %igem Alkohol, dass der Alkoholgehalt der Lösung 70 % beträgt, überlässt man die Mischung einen Tag lang der Ruhe, damit der Niederschlag gut ausfällt, filtrirt dann ab und wäscht mit 70 %igem Alkohol aus. Der Niederschlag wird durch Verreiben mit 45 %igem Alkohol nochmals in Lösung gebracht, wobei ein kleiner unlöslicher Rückstand hinterbleibt, und die filtrirte Lösung wie vorhin gefällt. Die wässerige Lösung der so erhaltenen Diastase wird mit Magnesiumsulfat übersättigt, wodurch sich die gesammte Diastase abscheidet. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit concentrirter Mag-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, VIII, 316.

nesiumsulfatlösung gewaschen, in möglichst wenig Wasser gelöst und so lange der Dialyse unterworfen, bis die durchgehende Flüssigkeit von Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird. Die nicht dialysirbare Flüssigkeit, welche die Diastase enthält, fällt man nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumacetatlösung durch ein Gemisch von Alkohol und Aether. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 2,82 g reine Diastase aus 3 kg Malz. Die nach dieser Methode aus verschiedenen Handelsmalzen erhaltenen Producte besassen grünlichweisse Farbe, während die Lösungen gelb gefärbt erschienen und opalisirten. Fehling'sche Lösung wurde nicht direct, sondern erst nach dem Erhitzen mit Säuren reducirt, wobei sich ein flockiger Niederschlag ausschied, während Erhitzen allein, selbst bei Anwesenheit von Essigsäure keine Coagulation bewirkte. Bleiacetat erzeugte keinen Niederschlag, Bleiessig nur eine geringe Trübung, während Essigsäure und Ferrocyankalium, Pikrinsäure, Tannin, Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure je nach der Concentration mehr oder weniger reichliche Fällungen lieferten. Auch gaben alle Producte mehr oder weniger deutlich die Reactionen der Eiweissstoffe. Die verzuckernde Kraft war sehr verschieden und schien in naher Beziehung zu der ebenfalls schwankenden chemischen Zusammensetzung zu stehen. Aus allen diesen Beobachtungen schliesst Verf., dass die verschiedenen Diastasen wechselnde Mischungen einer eiweissartigen Substanz mit einem Kohlenhydrate darstellen. Zur Trennung der beiden Componenten bediente er sich, weil die Fällung des Ferments als Calciumphosphat-Niederschlag nach Brücke hier versagte, der Methode von Brücke-Külz, welche auch zur Trennung des Glykogens von Proteïnstoffen Anwendung findet, in folgender Weise: Die in Wasser gelöste Diastase wird mit verd. Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid in möglichst geringem Ueberschuss versetzt und der ausfallende voluminöse Niederschlag mit schwach angesäuertem Wasser gewaschen. Derselbe enthält nur den proteïnartigen Bestandtheil der Diastase, während das Kohlenhydrat in Lösung bleibt. Dasselbe kann durch Alkohol gefällt werden und lässt sich durch mehrmaliges Wiederauflösen und Fällen reinigen, worauf es schliesslich als ein sehr weisses, in Wasser und schwachem Alkohol lösliches, in 50 %igem Alkohol wenig lösliches Pulver erscheint, welches die Polarisationsebene nach links dreht. Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung nicht direct, sondern erst nach dem Kochen mit verd. Säuren. Bleiacetat, Bleiessig und Phosphorwolframsäure fällen es nur aus concentrirter Lösung; auch wird es durch wässerige Lösungen von Ammonium- und Natriumsulfat niedergeschlagen, ist aber nicht dialysirbar. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht keine Schleimsäure, ebensowenig geben Resorcin und Salzsäure die Lävulosereaction. Hingegen erhält man mit Phloroglucin und Salzsäure die Rothfärbung, welche für die Pentosen-liefernden Kohlenhydrate characteristisch ist. Beim Behandeln mit verd. Salzsäure erhielt Verf. in der

That einen reducirenden Zucker, welcher nach Schmelzpunct, Osazon und Drehungsvermögen als Arabinose erkannt wurde, so dass das Kohlenhydrat der Diastase als ein Araban anzusprechen sein würde. Dasselbe ist auf Stärkekleister natürlich völlig inactiv. Die wirksame Substanz der Diastase befindet sich in dem durch Kaliumquecksilberjodid erzeugten Niederschlag und lässt sich nur schwer isoliren. Man verreibt zu dem Zwecke den Niederschlag mit frisch bereitetem Silbercarbonat, fällt die in Lösung gehende freiwerdende Proteïnsubstanz mit Alkohol und löst sie von Neuem in Wasser. Die Lösung giebt alle Reactionen der Proteïnstoffe und verzuckert energisch Stärke. Für die proteïnartige Natur der Substanz spricht auch der Umstand, dass dieselbe von Trypsin in schwach alkalischer Lösung nicht gespalten wird, dass sie hingegen der Wirkung des Pepsins in ganz schwach saurer Lösung nicht zu widerstehen vermag. Während aber Osborne die diastatische Thätigkeit einem coagulirbaren Eiweissstoff, dem Leukosin, zuschreibt, gehört die active Substanz nach Ansicht des Verf. zu der Gruppe der Albumosen. In gleicher Weise wie für die Diastase zeigte Verf., dass auch die anderen amylolytischen Fermente Takadiastase und Invertin Mischungen einer activen Eiweisssubstanz mit einem Pentosan darstellen, während er im Ptyalin kein Kohlenhydrat auffinden konnte.

Ueber das Vorkommen eines auf Pectin einwirkenden löslichen Fermentes in gekeimter Gerste; von Em. Bourquelot und H. Hérissey[1]). Pectin, das durch Digestion von Enzianpulver, welches vorher mit siedendem Alkohol erschöpft war, mit Wasser unter Druck bei 110° erhalten wurde, liessen Verff. auf Lösungen verschiedener Fermente einwirken. Eine Einwirkung trat lediglich mit der Lösung der Diastase gekeimter Gerste ein und zwar unter gleichzeitiger Bildung reducirender Substanzen. Verwendet wurde eine 2 %ige Pectin- und eine 1 %ige Diastaselösung. Um zu entscheiden, welches von den löslichen Fermenten der gekeimten Gerste hier in Frage kommt, studirten Verff. einerseits die Wirkung des Speichels, einer sehr wirksamen Lösung der Amylase, und andererseits die der Aspergillus-Flüssigkeit, welche sowohl Amylase, als auch u. a. Trehalase enthält, auf das Pectin und constatirten dabei, dass sowohl das eine, wie das andere auf Pectin völlig ohne Einfluss war. Hieraus folgern die beiden Autoren, dass aller Wahrscheinlichkeit nach die gekeimte Gerste neben der Amylase und Trehalase ein weiteres lösliches Ferment enthält, welches speciell auf das Pectin der Gentiana einwirkt.

Zur alkoholischen Gährung ohne Hefezellen bemerken E. Buchner und Rapp[2]), dass die Thatsche der zellenfreien Gährung jetzt wohl allgemein anerkannt wird. Dagegen ist von neuem Streit entstanden, ob in dem gährkräftigen Presshefesaft als Träger der Gährwirkung eine enzymähnliche Substanz, die Zymase (En-

1) Compt. rend. 127, S. 191—194.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899, 32, 127.

zymtheorie), oder etwa noch lebende Protoplasmastückchen (Plasmahypothese) anzusprechen sind. Die Verff. berichten über verschiedene Versuche: Centrifugiren des Hefepresssaftes, Verhalten des getrockneten Presshefesaftes, Erhitzen von getrocknetem Presssaft u. s. w., die alle ein für die Plasmahypothese ungünstiges Ergebniss hatten. Beispielsweise konnte sorgfältig getrockneter Hefepresssaft 8 Stunden lang auf 85° erhitzt werden, ohne wesentlich an Gärkraft einzubüssen. Auch 6stündiges Erhitzen auf 97° vernichtete die Gährkraft nicht vollständig. Dagegen zeigte sich in Glasröhrchen eingeschmolzene Dauerhefe nach 6stündigem Erhitzen auf 85° bei Aussaat in Bierwürze als nicht mehr vermehrungsfähig.

Zur alkoholischen Gährung ohne Hefezellen brachten Ed. Buchner und R. Rapp [1]) noch einige Einzelheiten. Es wurde festgestellt, dass beim fractionirten Auspressen zerriebener Hefe die zuerst erhaltenen Partien viel geringere Gärkraft enthalten, wahrscheinlich weil sie durch aussen an den Zellen haftendes Wasser verdünnt sind. Beim Filtriren von Presssaft durch Biscuitporcellan ist beim Auffangen von Parthien eine ausserordentlich rasche Abnahme der Gährkraft nachzuweisen, was wahrscheinlich auf einer baldigen Verstopfung der Filterporen beruhen dürfte. — Sogenannte lösliche Stärke und Dextrine verschiedener Herkunft werden durch Presssaft zum Theil ziemlich lebhaft vergoren. — Trauben- und Fruchtzucker werden durch Hefepresssaft gleich schnell vergoren. Die Versuche der Verff. ergaben ferner, dass dies auch bezüglich der lebenden Hefe (untergärige Bierhefe) gilt, während nach anderer Angabe Bierhefe Glukose rascher als Fructose vergähren sollte.

Das Alkohol bildende Enzym der Hefe; von C. Greene [2]). Der Verf. hatte vor einem Jahre den Presssaft einer seit längerer Zeit ruhenden Hefe auf seine Gärfähigkeit untersucht und war (Annals of botany 1897) zu dem Ergebniss gekommen, dass er eine solche Fähigkeit nicht besitze. Er hat nun seine Untersuchungen mit gewöhnlicher Hefe, die er einer englischen Brauerei entnommen hat, fortgesetzt, aber diesmal nur solche Pilzmassen zur Herstellung des Safts verwandt, die in der lebhaftesten Gährthätigkeit begriffen waren. Hierbei hat er Buchners Angaben vollständig bestätigen können; das Enzym — der Verf. hält das Vorhandensein eines solchen für ausgemacht — wird also nur von der thätigen, nicht von der ruhenden Hefezelle abgeschieden. Zur Zerquetschung der mit Kieselguhr vermischten Presshefe bediente er sich einer Achatmühle, wie sie in den pathologischen Laboratorien für die Zerkleinerung der Bacterien angewandt werden. So dauerte die Herstellung des Hefepulvers, die bei der leichten Zersetzbarkeit des wirksamen Stoffes möglichst abgekürzt werden muss, nur wenige Stunden. Das so gewonnene Pulver

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899, 32, 2086.
2) Annals of botany Dec. 1898.

wurde zunächst einem Druck von 5 Atmosphären ausgesetzt und lieferte 80 cc einer gelblichen Flüssigkeit; dann erst wurde der Druck durch eine hydraulische Presse auf 500 Atmosphären verstärkt, wobei noch 15 cc Saft erhalten wurden. Darin waren mikroskopisch keine Hefezellen aufzufinden; um die Gährthätigkeit etwa dennoch vorhandener Zellen zu verhindern, wurde die Zuckerlösung mit Chloroform gesättigt. Es zeigte sich, dass der unter dem niederen Druck gewonnene Saft eine weit lebhaftere und anhaltendere Gärung hervorrief, als der andere. Der Verf. hält deshalb den von Buchner angewandten hohen Druck für unnütz.

Ueber künstliche *Anreicherung der Hefe an Zymase.* R. Albert[1]) theilte mit, dass es ihm gelungen sei, eine bedeutende Anreicherung von Zymase in dem Pressafte, den er sich nach der Vorschrift von Buchner hergestellt hat, zu Stande zu bringen. Er behandelt dabei die Hefe nach einer schon länger bekannten Vorschrift, die zur Regeneration von für Brauereizwecke unbrauchbar gewordener Hefe diente, indem er durch dieselbe eine stickstoffarme Zuckerlösung vergähren lässt. 1 kg Rohrzucker wird mit der gleichen Menge Wasser aufgekocht, dazu ein aus 30 g Hopfen gewonnener wässeriger Extract, sowie 10 g Dikaliumphosphat und 3 g Magnesiumsulfat gegeben, das Ganze sodann mit Wasser auf 12 l aufgefüllt und mit 1 kg abgepresster Hefe angesetzt. Sobald die Gährung begonnen hat, leitet man ca. 6 Stunden lang einen durch Watte filtrirten Luftstrom hindurch. Bei Zimmertemperatur ist nach 24 Stunden die Gährung beendet, die Hefe hat sich abgesetzt und wird mit Wasser gewaschen. Es hat sich nun gezeigt, dass, wenn man so vorbereitete Hefe auf Presssaft verarbeitet, dieser den aus gewöhnlicher Hefe hergestellten stets ganz bedeutend an Gährkraft übertrifft, was der Verf. an einer ganzen Reihe von Beispielen beweist[1]).

Ueber Invertin. Behufs Darstellung von Invertin werden nach W. A. Osborne[2]) 0,5 kg Hefe mit 500 cc 96 %igem Alkohol verrieben und über Nacht stehen gelassen. Der auf Filtrirpapier im Sonnenlichte getrocknete Rückstand wird mit 300 cc Chloroform-Wasser (5:1000) verrieben und 6 Tage einer Temperatur von 35 ° C. ausgesetzt. Hierauf filtrirt man, lässt hierbei das Filtrat in 96%igem Alkohol tropfen, sammelt den gebildeten Niederschlag, wäscht ihn einmal mit absolutem Alkohol aus und trocknet über Schwefelsäure im Vacuum, wobei eine braune, harzige, hygroskopische Masse, die stark invertirende Kraft besitzt, hinterbleibt. Das Product enthält keine Proteïne, jedoch bis zu 50 % Asche, die wesentlich aus Magnesium- und Kaliumphosphat besteht. Zur weiteren Reinigung wird die Masse mit neutralem Bleiacetat behandelt, nachdem die Phosphate durch Magnesiumnitrat entfernt sind. Der entstandene Niederschlag wird gut

1) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. XXXII, 2372—2374.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 719.

gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat concentrirt man dann im Vacuum. Da der Aschengehalt immerhin noch 4,54 % beträgt, so wird die Substanz am besten einer fortgesetzten Dialyse unterworfen, sodass schliesslich ein Präparat mit 1,83 % Asche erzielt wird. Nach den angestellten Reactionen gehört das Invertin weder in die Klasse der Proteïne, noch in die der Peptone. Die Analysenzahlen haben Aehnlichkeit mit denen von Chitin: $C_{18}H_{30}N_2O_2$. Letzteres giebt beim Kochen mit Salzsäure: Essigsäure und Glucosaminchlorid. Auch Invertin giebt bei kurzem Kochen mit Salzsäure eine Säure und eine reducirende Substanz. Dieselbe liefert eine in gelben Krystallen sich abscheidende Phenylhydrazinverbindung vom Schmelzpuncte 198° C. (Phenylglucosazon 205° C.), die 15,5 % N enthält (Phenylglucosazon 15,6 %).

III. Organo-therapeutische und Serum-Präparate.

Herstellung therapeutischer Präparate aus thierischen Organen. Die mittelst Aether gereinigten, möglichst fein zerkleinerten Organe werden mit Fett, z. B. einem Gemische aus Schweinefett und Hammeltalg, emulgirt. Durch die Fetthülle werden die Organe vor Zersetzung geschützt. Um das Verderben des Fettes zu verhindern, können diese Organemulsionen in Gelatinekapseln dosirt werden. Die Präparate sollen in der Organotherapie Verwendung finden. D. R.-P. 105283. F. Sauer, Berlin.

Darstellung von Organpräparaten durch Ausfrieren. Da fast alle Methoden und Hilfsmittel zur Erzielung haltbarer Organsaftextracte mehr oder weniger complicirt und in ihrer Wirkung unsicher sind, hat Lépinois [1]) das in der Technik vielfach angewendete Verfahren des Ausfrierens auch für die Darstellung von Organpräparaten herangezogen und sehr gute Erfolge damit erzielt. Er macerirt die vorher entsprechend verarbeiteten und entfetteten Organe mit Chloroformwasser, filtrirt die erhaltene Lösung und stellt sie in eine Kältemischung aus Ammonnitrat, Ammoniumchlorid und Wasser. Unter öfterem Umrühren der Flüssigkeit, die etwa — 10° kalt ist, erhält man dann einen Kristallbrei, aus dem man leicht durch Ausschleudern das nunmehr bereits bedeutend concentrirte Filtrat wieder gewinnen kann. (In das Eis geht nur ein ganz geringer Theil der gelösten, wirksamen Substanzen.) Man wiederholt nun den Ausfrierungsprocess bei niedrigerer Temperatur, etwa bei — 18°, unter Zuhilfenahme von flüssiger schwefliger Säure oder einer Mischung aus Eis, Kochsalz und Ammoniumchlorid, und erlangt nach dem Ausschleudern des Eisbreies ein höchst concentrirtes, in keiner Weise durch äussere Einwirkungen, Fäulniss oder dergleichen verändertes Organsaftextract, welches durch Trocknen über Schwefelsäure oder im Vacuum von dem letzten Rest seines Wassergehaltes leicht zu befreien ist.

---

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1899, 483.

Cerebrum. Wassermann zeigte, dass 1 cc einer Emulsion von Gehirn (1/3 Gehirnsubstanz enthaltend) die Wirkung der zehnfach tödlichen Gabe von Tetanusgift vollkommen zu neutralisiren vermag. Nach Babes scheint den Einspritzungen von Gehirnsubstanz auch bei Hundswuth ein gewisser Heilwerth eigen zu sein. Nach Widal und Nobécourt können auch Lösungen von Strychnin und Morphin durch Gehirnsubstanz unschädlich gemacht werden; diese Erscheinung beruht jedoch nicht auf einer Vernichtung der Gifte, wie es gegenüber dem Tetanusgift der Fall ist, sondern auf einer rein mechanischen Bindung der genannten Alkaloïde, da sich nach Thoinot und Brouarded der gleiche Erfolg auch durch andere fein vertheilte Stoffe, wie Talk, Kohlenpulver u. s. w., erzielen lässt, was bei der innerlichen Darreichung von Strychnin und Morphin wohl zu berücksichtigen ist[1]).

Extractum Corporis ciliaris et Corporis vitrei liquidum. Aus dem Corpus ciliare und dem Corpus vitreum hergestelltes Extract, dem Glycerin und künstliches Serum in dem Verhältniss zugesetzt sind, dass drei Theile des Extractes einem Theile der frischen Substanzen entsprechen[2]).

Extractum Materiae keratogenae. Aus den Rudimenten der Hörner von Kälbern mittelst physiologischer Kochsalzlösung bereitetes Extract. Das Mittel wird von Lalande in Form von Einspritzungen unter die Haut gegen Syphilis angewendet[3]).

Glandulae suprarenales sicc. pulv. Die Nebenniere besteht aus zwei deutlich verschiedenen drüsigen Organen, der Cortex und der Medulla. Die Rindensubstanz besitzt nach W. Myers die Fähigkeit, Schlangengift zu neutralisiren; die Medulla enthält ein Chromogen, das den Tanninen nahe steht, und einen Körper, der dem Piperidin verwandt ist, wie aber aus Untersuchungen von Moore und Velich hervorgeht, mit diesem keinesfalls identisch sein kann[4]).

Glandula thyreoidea siccata pulv. Von allen Schilddrüsenpräparaten, welche gegenwärtig in den Handel kommen, sollen die getrockneten Drüsen das wirksamste Arzneimittel darstellen[5]).

Aus den Untersuchungen von E. Roos[6]) über die *Schilddrüse* sind folgende Feststellungen erwähnenswerth. Die Wirksamkeit der Schilddrüsensubstanz auf den Stoffwechsel ist allein durch die organische Jodverbindung, deren wirksamen Kern das Jodothyrin bildet, bedingt. Die Wirksamkeit ist grösser, wenn die Drüse mehr Jodsubstanz enthält, und fehlt so gut wie ganz, wenn letztere nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die Menge des Jods in der Drüse ist in erster Reihe von der Zufuhr dieses Elementes abhängig. Sieht man von den im Inlande wenig in Betracht kommenden Seethieren ab, so wird die Hauptmenge des Jods mit den Pflanzen eingenommen, so dass also die Pflanzenfresser in der Hinsicht die Fleischfresser weit überragen. Aber

---

1) E. Merck's Bericht über 1898. 2) ebenda. 3) ebenda.
4) ebenda. 5) ebenda. 6) Ztschr. f. physiol. Chem. 1899, 28, 40.

auch die Schilddrüse der fleischfressenden Thiere sammelt das Jod, wenn es dargeboten wird, auf und bildet den typisch wirksamen organischen Jodcomplex. Eine durchaus genügende Erklärung der Entstehung dieser eigenartigen Jodverbindung in der Schilddrüse und ihrer Bedeutung für das Lebewesen kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.

Brom in der Schilddrüse der Thiere. Bekanntlich kommen ansehnliche Mengen Jod in organischer Verbindung in der Schilddrüse vor. D. Baldi[1]) kam nun auf die Vermuthung, dass das dem Jod so ähnliche und nahestehende Brom ebenfalls in der Drüse vorkommen könnte und es gelang ihm, trotz der Schwierigkeit des Nachweises von Brom neben Jod, ersteres zu konstatiren. Er bediente sich hierzu der neuen und sehr empfindlichen Baubigny'schen Reaction, vermittelst welcher er sowohl in der trockenen, als auch in der frischen Schilddrüse Brom nachweisen konnte. Offenbar ist letzteres in ähnlicher Weise organisch gebunden, wie das Jod.

Thyreoglobulin, der wirksame jodhaltige Bestandtheil der Schilddrüse. Die Eiweisskörper der Schilddrüse isolirte Ad. Oswald[2]) durch Aussalzen des Extractes mittelst Ammoniumsulfats, wodurch er glaubt, jede chemische Veränderung derselben zu vermeiden. Bei seinen eingehenden Untersuchungen fand er dann, dass das Jod in den Schilddrüsen nur in organischer Bindung auftritt und zwar kann man in dem wässerigen Extracte zwei verschiedene Eiweisskörper unterscheiden, von denen der eine jodhaltig und phosphorfrei, der andere jodfrei aber phosphorhaltig (0,16 % P) sich erwies. Der jodhaltige Eiweisskörper, der seiner Menge nach den anderen weit überragt, wurde von Oswald Thyreoglobulin genannt. Dasselbe ist in salzfreiem Wasser sehr schwer löslich, löst sich aber auf Zusatz von Neutralsalzen, noch leichter in verdünnten Alkalien. Das Thyreoglobulin enthielt bleischwärzenden Schwefel und bildet den einzigen jodhaltigen Körper der Schilddrüsen. Es enthält 1,66 % Jod und 1,86 % Schwefel und wird von Oswald als der einzige Träger der specifischen Wirksamkeit der Schilddrüse auf den Stoffwechsel bezeichnet. Das Baumann'sche Jodothyrin dagegen ist als ein Spaltungsproduct des Thyreoglobulins zu betrachten. Man erhält dasselbe in einer Ausbeute von etwa 1,3 % durch Zersetzung des letzteren mittelst Salzsäure und zwar mit dem hohen Jodgehalt von 14,29 %. Bereits Baumann hat die Vermuthung ausgesprochen, dass das vollkommen reine Jodothyrin einen höheren Jodgehalt besitze, als den von ihm zuerst gefundenen (9,3 %). Diese Vermuthung hat sich sonach bestätigt.

Darstellung der wirksamen Bestandtheile der Schilddrüse. Frische, vom Fett befreite, feingehackte Schilddrüsen werden mit 3 Theilen physiologischer Kochsalzlösung mehrere Stunden lang

1) Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1899.
2) Ztschr. f. physiol. Chemie 1899, 15.

gut durgearbeitet. Die centrifugirte Masse wird durch Filtriren geklärt und das Filtrat mit 10 %iger Tanninlösung versetzt. Die entstandene Abscheidung wird bei 70—80° filtrirt und getrocknet. Sie kann ohne weiteres als Heilmittel Verwendung finden. Man soll auf diese Weise ein bedeutend besser wirkendes Präparat erhalten, als durch Fällung mit Essigsäure, die früher benutzt wurde. D. R.-P. 102366. F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel[1]).

Gewinnung der wirksamen Schilddrüsensubstanz in ungerinnbarem Zustande. D. R.-P. No. 103989 für Pharmaceutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans in Frankfurt a. M. Gut zerkleinerte Schilddrüsen werden so lange mit Formaldehydlösung (1 : 2000) ausgelaugt, bis keine nennenswerthen Mengen mehr in Lösung gehen. Nunmehr wird im Vacuum eingeengt bis die Lösung etwa 1 g trockenes Schilddrüseneiweiss in 50 cc Flüssigkeit enthält. Der Auszug soll medicinischen Zwecken dienen.

Darstellung eines Productes aus der Schilddrüse (Thyroglandin). Man macerirt die zerkleinerten und zerhackten oder zermahlenen Schilddrüsen in einem Ueberschusse kalten Wassers und verdampft die so erhaltene Lösung zur Trockne bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur, um das Jodoglobulin zu erhalten. Den Rückstand von der Maceration kocht man in verdünnter Aetzkalilösung, neutralisirt die so erhaltene Lösung und verdampft schliesslich bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur bis zur Trockne. Man gewinnt so das Thyrojodin. Man mischt dieses mit dem zuerst erhaltenen Jodoglobulin und erhält so ein Gemisch, frei von allen anderen Substanzen, die in der Schilddrüse vorkommen und in dem Verhältnis, in dem Jodoglobulin und Thyrojodin in der Schilddrüse vorhanden sind. Am. Pat. 616501. C. C. Stanford, Dalmuir, Schottland[2]).

Darstellung der den Blutdruck steigernden Substanz der Nebenniere. D. R.-P. No. 103865 für Franz Hofmeister und Otto v. Fürth in Strassburg i. E. Frische thierische Nebennieren werden zerkleinert und mit 5 %iger Zinksulfatlösung extrahirt. Die durch Eindampfen eingeengte und filtrirte Extractionsflüssigkeit wird so lange mit Ammoniak versetzt, als ein Niederschlag entsteht. Dieser wird abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, in 95 %igem Alkohol suspendirt und durch Zusatz von Schwefelsäure bis zu saurer Reaction zersetzt. Die saure Lösung wird durch halbstündiges Kochen mit Zinkstaub reducirt, sodann mit Zinkoxyd neutralisirt und dann filtrirt. Das Filtrat wird durch Zusatz von Alkohol und Aether und eintägiges Stehen in der Kälte von Zinksulfat befreit. Der Rückstand des Alkohol-Aetherauszuges wird in beliebiger Concentration in Wasser aufgelöst und in dieser Form, vor Licht und Luft geschützt, aufbewahrt. Die Lösung wirkt, Thieren intravenös verabreicht, kräftig blutdrucksteigernd.

---

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 429. 2) ebenda S. 45.

Spleniferrin; von B. Rohden[1]. Das Spleniferrin ist ein Präparat, welches aus getrockneter Milzpulpa des Rindes hergestellt wird und dessen Wirkung durch entsprechenden Zusatz von an Eiweiss gebundenem Eisenoxydul erhöht wird. In der Milzpulpa fand H. Nasse bei älteren Rindern und Pferden fast 5 % Eisen, ungefähr dreimal mehr als bei jungen Thieren. — Das Spleniferrin, dargestellt von Apotheker M. Claasz in Rathenow, hat sich dem Verf. in einer längeren Reihe von Beobachtungsfällen als ein Präparat erwiesen, dass sich den besten früheren Eisenpräparaten in seinem Gesamteffect auf den Organismus nicht allein gleichwerthig anreiht, sondern dieselben in der leichten und, was sehr wichtig ist, andauernden Bekömmlichkeit und Assimilationsfähigkeit noch zu übertreffen scheint.

Darstellung des wirksamen Prinzipes aus dem Diphtherieheilserum. Nach verschiedenen Versuchen, welche die Resultate von Brieger und Boer bestätigen und ergänzen, gelangten Freund und Sternberg zu folgenden combinirten Verfahren: Das Serum wird mit 1/3 seines Volumens 5 %iger Kalialaunlösung versetzt, das Filtrat dialysirt, von dem geringen hierbei entstehenden Niederschlage abfiltrirt und mit Ammoniumsulfat zur Hälfte gesättigt. Der gewonnene Niederschlag wird gelöst, die Lösung dialysirt und im Vacuum eingeengt. Es resultiren aus 1/2 Liter Serum durchschnittlich etwa 9 g Trockensubstanz als braunrothe, leimähnliche Masse, die sich in Wasser oder physiologischer Kochsalzlösung vollständig löst; vortheilhafter ist es, das Einengen der Flüssigkeit nur bis zu einer gewissen Consistenz anzuwenden[2].

Serum double. Zur Bekämpfung der „Mischinfection“ mit Diphtheriebacillen und Streptokokken (Misch-Diphtherie) versuchte J. Honl[3] ein „Doppelserum“ zu gewinnen, indem er Ziegen, Hammel, Meerschweinchen etc. zuerst gegen Diphtherie- und dann gegen Streptokokken-Infection immun machte. Mit dem Blutserum dieser Thiere, dem „Serum double“, unternahm nun Honl Probe-Einspritzungen, deren Wirksamkeit jedoch eine zweifelhafte war. Verf. glaubt, dass mit Hilfe der neuen Serum-Concentrationsverfahren ein wirksameres „Serum double“ zu erreichen sei.

Krebsheilserum zur Behandlung des Krebses. Nachdem es dem Pariser Arzt Bra gelungen ist (seiner Meinung nach wenigstens), den Erreger der Krebsgeschwüre aufzufinden und zu züchten, und nachdem es sich gezeigt hat, dass durch Einimpfung solcher Kulturen Thiere krebsfest gemacht werden können, hat derselbe Forscher ein Krebsheilserum dargestellt, mittelst dessen er hofft, Krebskranke zu heilen und zu immunisiren[4].

Pestserum und Pestvaccin. Den Aufzeichnungen über die im October im Kaiserlichen Gesundheitsamte zu Berlin abgehaltene

---

1) Ther. Beil. d. Dtsch. med. Wchschr. 1899, S. 83. 2) Zeitschr. Hyg. 1899, 31, 429 d. Chem.-Ztg. 3) Wien. klin. Rundschau 1899, No. 7. 4) Allg. Wiss. Ber.

„wissenschaftliche Besprechung über die Pestfrage" ist zu entnehmen, dass es noch nicht mit Sicherheit feststeht, welche Art der Vorbehandlung gegen Erkrankung an der Pest besser schützt, ob die Anwendung von Pestserum, wie es schon seit längerer Zeit in Frankreich hergestellt wird, oder das Pestvaccin, wie es von Haffkine angewendet wird. Bei der Herstellung von Pestserum müssen die Thiere mit lebenden Culturen geimpft werden; dieses Verfahren ist sehr gefährlich. In Russland und Italien hat man deshalb das Institut, in dem das Pestserum hergestellt wird, auf eine Insel verlegt. Das von Haffkine angewendete Schutzverfahren mit Pestvaccine besteht in Folgendem: Haffkine immunisirt in Indien durch Einspritzung von 1 bis 3 cm von abgetödteten Bouillonculturen; er nimmt ältere Culturen, tödtet sie durch Erwärmen auf 70° ab, setzt 0,5 % Karbolsäure zu, welche 20 Stunden eingewirkt haben muss, ehe das Vaccin verwendet werden darf. Die Herstellung des Vaccin ist leicht, nimmt aber immerhin, wenn man Agarculturen verwendet, mindestens 4 bis 5 Tage in Anspruch. Man kann nur die Bacterienleiber benutzen, die Filtrate sind unwirksam. Wie lange die Immunisirung nach diesen beiden Methoden anhält oder ob beide gleichzeitig angewendet werden müssen, ist noch zu erforschen. Gelegentlich der oben erwähnten „Besprechung" im Kaiserlichen Gesundheitsamte sind nachstehende Anträge beschlossen worden: 1. Es sollten Institute mit der Herstellung von Vaccin (Schutzimpfstoff) gegen Pest, sowie von Serum zur Prüfung von Pestculturen mittelst der Agglutinationsprobe beauftragt werden. 2. Es sollte ein Institut errichtet werden zur Gewinnung wirksamen Pestserums für Menschen.

Als Heilmittel gegen die Bubonen-Pest werden von Deane in Indien Einimpfungen von Schlangengift versucht, welche von fast unmittelbarer Besserung begleitet zu sein scheinen; einige Versuche an Affen geben weitere Aussicht auf Erfolg. Das Gift der Cobra (Naja) wird, mit Glycerin vermischt, hypodermatisch angewendet [1]).

Darstellung von Rothlaufserum. D. R.-P. No. 103588 von Dr. Lorenz in Darmstadt. Dieses als wirksam anerkannte Dauerpräparat enthält das Antitoxin des Blutserums gegen Rothlauf immunisirter Schweine, ist also wohl eine verbesserte Form der bekannten Lorenz'schen Lymphe. Das Blutserum gegen Rothlauf immunisirter Schweine wird zuerst mit einer bestimmten Menge concentrirter Chlorcalciumlösung und dann mit Ammoniumsulfat in solcher Menge versetzt, dass einige der ferneren Präparation im Wege stehende Substanzen, jedoch noch keine Antitoxine, ausgefällt werden. Aus dem vom Niederschlage befreiten Filtrate fallen auf abermaligen Zusatz von Ammoniumsulfat die Antitoxine nebst einigen Eiweisskörpern nieder. Dieser zweite Niederschlag wird durch öfter wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausfällen

1) Allg. homöopath. Ztg. 1899, 146.

mittelst Ammoniumsulfates gereinigt und auf Thontellern getrocknet. Alsdann wird er unter Zusatz von Wasser, salicylsaurem Natrium, Glycerin, Soda und Karbolsäure in einer Trommelcentrifuge, an deren Wand die unlöslichen Stoffe des Gemisches sich absetzen, centrifugirt. Nachdem die spezifisch leichteren Theile an die Oberfläche getreten sind, wird die antitoxinhaltige Flüssigkeit unter diesen Substanzen abgezogen. Diese bildet das Rothlaufserum.

Tetanus-Heilserum. Zur Lösung bedient man sich destillirten Wassers, das man unmittelbar vor dem Gebrauche einige Minuten aufkochen und dann erkalten lässt. Ein Theil des getrockneten Serums wird in 10 Theilen dieses Wassers gelöst. Am besten verfährt man hierbei in der Weise, dass man das Antitoxin in eine Reibschale giebt, die nöthige Menge destillirten Wassers zufügt und, nachdem man die Reibschale mit einem Uhrglase bedeckt hat, das Antitoxin während 1/2 bis 3/4 Stunden ruhig quellen lässt. Nach dieser Frist wird das gequollene Antitoxin durch Verreiben mit dem Pistill vollständig zur Lösung gebracht. Drängt die Zeit, so überlässt man das Antitoxin nur kurz der Quellung und sucht dessen Lösung durch energisches Verreiben zu beschleunigen. Die Geräthe, welche man zur Anfertigung der Lösung und zur Ausführung der Injectionen verwendet, müssen vorher durch Auskochen (Erhitzen über einer Alkohollampe) aseptisch gemacht werden. Chemische Antiseptica, die eventuell das Antitoxin selbst verändern könnten, dürfen nicht zur Anwendung gelangen. Andererseits müssen aber auch die in der Hitze sterilisirten Gegenstände vollkommen erkaltet sein, bevor sie mit dem Antitoxin in Berührung kommen, weil sich dieses schon bei schwachen Wärmegraden zersetzt. Die immunisirende Kraft des Tetanusantitoxins, in vitro berechnet, beträgt 80000 I.-E. auf den Cubikcentimeter, d. h., dass 1 cc Serum, oder was diesem gleich ist, 0,1 g der trockenen Substanz, 80000 toxische Einheiten vollkommen neutralisirt, wobei zu beachten ist, dass die toxische I.-E. jene geringste Menge von filtrirter Cultur darstellt, welche fähig ist, 1 kg Lapin binnen 4 bis 5 Tagen zu tödten. Das Originalfläschchen mit 5,0 g trockener Substanz enthält 4000000 I.-E. und vermag in Folge dessen in vitro 4000 cc Cultur zu neutralisiren, wenn die toxische Einheit 0,001 cc auf das Kilo Lapin beträgt, was bei den Culturen Tizzoni's durchschnittlich der Fall ist[1]).

Wasserextract der Tuberkelbacillen. Gegenüber dem Koch'schen Tuberkulin, welches bekanntlich stark glycerinhaltig ist, in Folge dessen zur Tuberkulinvergiftung der Thiere stark beiträgt, und ferner bei Einspritzungen unter die Haut an der Einstichstelle nekrotische Processe auslöst, erzeugt das wässerige Tuberkulin oder Wasserextract der Tuberkelbacillen von Maragliano[2]) keine merklichen localen Entzündungen und zeichnet

1) E. Merck Bericht über 1898. 2) Berl. klin. Wchschr. 1899, 385.

sich besonders durch höheren Toxingehalt aus. Behufs Gewinnung des Extractes werden in voller Entwickelung begriffene Culturen filtrirt, die auf dem Filter gesammelten Tuberkelbacillen in einer dem Volum der Culturflüssigkeit entsprechenden Menge destillirten Wasser aufgeschwemmt und 48 Stunden lang auf dem Wasserbade bei 90 bis 95° C. digerirt; das verdampfende Wasser ist zeitweise zu ergänzen. Nach Verlauf der angegebenen Zeit wird die Flüssigkeit auf ein Zehntel eingeengt und dann filtrirt. Da die Giftwirkung des so dargestellten wässerigen Tuberkulins schon nach 8 bis 10 Tagen merklich abnimmt, versetzt man dasselbe mit 5 % Glycerin, welcher Zusatz ohne schädlichen Einfluss ist. Unter die Haut eingespritzt, wirkt 1 cc wässeriges Tuberkulin auf 1 Hektog. Meerschweinchen tödtlich, während 0,5 cc in die Venen gebracht 1 Hektog. Kaninchen tödtet. Serum gegen das Tuberkelgift von immunisirten Pferden hebt die Giftwirkung auf.

Tuberkelbacillenextract zur Behandlung der Tuberkulose. K. v. Ruck[1]) hat mit wässerigem Tuberkelbacillenextract ausgezeichnete Erfolge bei der Behandlung der Tuberkulose erzielt. Sein Extract stellt eine vollkommen reine Lösung der Bacterien dar, frei von allen sowohl aus den Culturmedien, als von der organischen Substanz der Bakterien selbst stammenden Bestandtheilen. Die Lösung wird in drei Stärken: 0,01, 0,1 und 1 % des festen Extractes hergestellt. Er gewinnt das Präparat auf folgende Weise: Die Bacillen werden von höchst virulenten Culturen abfiltrirt, mit destillirtem Wasser von der anhängenden Kulturmasse befreit und im Vacuumexsiccator getrocknet. Dann pulvert man sie und extrahirt sie mit Aether zur Entfernung des Fettes. Nach wiederholter Trocknung werden sie nun bei 50° C. mit sterilisirtem Wasser extrahirt, das Extract wird durch Porzellan filtrirt und schliesslich auf eine gewisse Stärke eingestellt.

Hochwerthiges Tuberkulosetoxin aus Tuberkelbacillen stellen die Höchster Farbwerke nach einem patentirten Verfahren (D. R.P. 101255) in der Weise dar, dass sie die beim Behandeln mit den bisher gebräuchlichen Extractionsmitteln als vermeintlich werthlos zurückbleibenden Tuberkelbacillen mehrmals mit Wasser, wässerigem Glycerin (4 %ig.) oder mit Salzlösungen im Autoclaven bei völligem Luftabschlusse eine Stunde hindurch auf 150° C. erhitzen und die noch heisse Masse centrifugiren. Das aus der abgeschiedenen Flüssigkeit dargestellte und für Immunisirungszwecke bestimmte Toxin wird durch Fällen mit Alkohol in fester, haltbarer Form erhalten. Vorstehendes Verfahren haben Behring und Ruppel ausgearbeitet.

Tuberkulinsäure als Tuberkuloseheilmittel. Unter dem Namen „Tuberkulinsäure" hat Ruppel unlängst eine aus den Tuberkelbacillen extrahirbare Substanz beschrieben, welche in ihren chemischen Eigenschaften der von Miescher in den Spermatozoen des Lachses entdeckten Nucleïnsäure ausserordentlich nahe steht.

---

1) Therap. Gaz. 1899, 80.

Der nach Ruppel's Methode [1]) dargestellten Tuberkulinsäure haftet noch eine Spur von durch NH_3 fällbarer Substanz an, in welcher ein histonähnlicher Körper vermuthet wird. Nach Entfernung dieser Substanz ist die Tuberkulinsäure als chemisch reines Präparat zu bezeichnen, deren Darstellung Behring als einen sehr wesentlichen Beitrag zur Chemie des Tuberkelbacillus betrachtet, und zwar nicht nur wegen der sich daran anschliessenden Hoffnung, dass wir durch die weitere Analyse auf immer einfachere und chemisch genauer definirbare Körper stossen werden, an welche die specifische Giftigkeit gebunden ist, sondern auch aus praktischen Gründen. Behring fand in ihr zunächst dasjenige Tuberkulosegiftpräparat, welches auch ohne Glycerinzusatz zu wässerigen Lösungen am besten für längere Zeit seinen specifischen Giftwerth behält, Sie leistet ferner für die Behandlung von tuberkulösen Individuen mindestens eben dasselbe, wie die übrigen bis jetzt bekannten Tuberkulosogiftpräparate, und auf Grund ihrer Eigenschaft, sich mit genuinen Eiweisskörpern zu complexeren Verbindungen zu paaren, rechnet er mit der Wahrscheinlichkeit, dass mit ihrer Hilfe, namentlich zur Herstellung einer Grundimmunität, sich bessere Resultate werden erzielen lassen, als bisher. Die biologischen, therapeutischen und toxikologischen Studien über die Tuberkulinsäure sind zwar noch nicht zum Abschluss gelangt. Nach den bisher vorliegenden Berichten darüber darf man aber annehmen, dass dieses Präparat von allen bisherigen Tuberkulinpräparaten den Vorzug verdient [2]).

Antityphusextract zur Behandlung von Typhus wird nach V. Jez [3]) in folgender Weise gewonnen: Nachdem Kaninchen durch intraperitoneale Injection von Bouillontyphuscultur von steigender Virulenz hoch immunisirt sind, werden sie getödtet, Thymusdrüse, Milz, das Knochenmark, Gehirn und Rückenmark herausgenommen, sehr fein zerschnitten und sorgfältig in einem Mörser zu einer Masse mit einer Lösung, bestehend aus Kochsalz, Alkohol, Glycerin, einer kleinen Menge Karbol und etwas Pepsin verrieben; die ganze Masse wird dann 24 Stunden auf Eis stehen gelassen und sorgfältigst filtrirt. Es resultirt eine mehr oder weniger röthliche Flüssigkeit, das Antityphusextract. Dasselbe wird den Kranken per os, zweistündlich ein Kinder- bis Esslöffel, verabreicht. Mit diesem Mittel will nun Jez in 18 Fällen ganz unerwartete Resultate erzielt haben.

Herstellung eines antitoxischen Heilmittels aus Culturen des Bacillus pyocyaneus. Um aus Culturen des Bac. pyocyaneus eine concentrirte reine Enzymlösung zu erhalten, filtrirt man die bei 30—36° C. erhaltenen Culturen, neutralisirt, verdampft im Vacuum bei 22—36° C. auf $^1/_{10}$ oder weniger des ursprünglichen Volumens und unterwirft die resultirende concentrirte Lösung ca. 24 Stunden lang der Dialyse, wodurch die Producte des Metabolismus, Nähr-

---

1) Pharm. Ztg. 1899, No. 1. 2) Berl. Klin. Wschr. 1899, No. 25.
3) Wien. Med. Pr. 1899, No. 9.

salze etc. durch Exosmose entfernt werden, während das Enzym in reinem Zustande zurückbleibt. Um dieses letztere dauerhafter zu machen, bringt man es mit einem thierischen Proteïn (aus frischem Blut z. B.) mittelst einer verdünnten Lösung von Kalilauge zusammen. Amer. Pat. 633867. Osc. Löw, Washington[1]),

Pneumokokkenschutzstoffe; von M. Wassermann[2]). G. und F. Klemperer konnten zuerst zeigen, dass bei Kaninchen nach Vorbehandlung mit abgeschwächten oder mit kleinen Dosen lebender, vollvirulenter Pneumokokken oder auch mit grösseren Mengen abgetödteter Culturen Immunität eintritt, und weiterhin, dass das Serum der so aktiv immunisirten Kaninchen andere empfängliche Thiere gegenüber der Pneumokokkeninfection zu schützen vermag. Bei den mit Pneumokokken inficirten und genesenden Menschen treten die gleichen Stoffe im Blutserum auf, mit dem Erscheinen dieser Schutzstoffe fällt klinisch die Krise zusammen. Nachdem Verf. durch eigene Versuche die Wichtigkeit obiger Befunde festgestellt hatte, war die Frage zu entscheiden, ob nicht auch gegenüber der Pneumokokkeninfection der Nachweis gelänge, dass die Antikörper Producte der Zellen seien und in specifischen Organen regelmässig gebildet werden. Verf. konnte in der That nachweisen, dass durch den Pneumokokkus im Knochenmark ein specifischer Reiz entsteht, der die Bildung specifischer Antikörper verursacht. Die Production der Antikörper vollzieht sich ziemlich gesetzmässig innerhalb einer bestimmten Zeit der Reizdauer. Die Zeit, bis die Antikörper in hinreichender Menge gebildet sind, ist die Akme der Erkrankung. Im Anfangsstadium der Antikörperbildung finden sich die Schutzkörper gegen die Pneumokokkeninfection hauptsächlich im Knochenmark, insofern dasselbe trotz noch vorhandenen Bakteriengehalts in der Regel nicht mehr infectionär wirkt, dagegen vermöge seines Antikörpergehalts schon schützende Kräfte entfaltet. Die Antikörper treten nach dem dritten bis fünften Krankheitstage aus den Bildungsstätten rasch hinaus in die Blutbahn und von dort in alle Organe. Sobald die Ueberschwemmung des Blutes mit Schutzkörpern erfolgt ist, erweisen sich sämmtliche Organe, anderen Thieren einverleibt, als nicht mehr infectiös. Der Organismus ist eben von der bakteriellen Schädigung geheilt; im Allgemeinbefinden bekundet sich dieser Zustand als Entfieberung. So verhalten sich im wesentlichen die biologischen Vorgänge bei der gewöhnlichen Erkrankung und der spontanen Heilung, welche nichts anderes ist, als ein Reactionsprocess gewisser Zellen gegen Infection. Bei der Immunisirung wird dagegen durch wiederholte und immer wieder gesteigerte Reizwirkung die Function des reagirenden Organs erhöht; durch Umwandlung von Fettmark in rothes, wirksames Knochenmark entsteht eine Anpassung an die erhöhten Anforderungen und damit gleichsam eine Hypertrophie des Schutzkörper bildenden

1) Chem. Ztg. 1899, S. 912.
2) Dtsch. med. Wochenschr. 1899, S. 141.

Organs. Ueberlässt man einen gegen Pneumokokken immunisirten Organismus sich selbst, so nimmt zuerst die Schutzkraft der Antikörperbildungsstätte ab, weil dort kein specifischer Reiz zur Antikörperproduction mehr vorhanden, die gebildeten Schutzstoffe aber bereits grösstentheils in den Kreislauf abgegeben sind; im Blute erhalten sich aber die Antikörper noch lange Zeit.

IV. Galenische Präparate.

Allgemeines.

Die Kapillaranalyse zur Prüfung galenischer Präparate, deren Werth durch Kunz-Krause für die allopathischen und durch J. Katz für die homöopathischen Zubereitungen bald nach dem Bekanntwerden der neuen Methode besonders hervorgehoben worden ist und später durch K. Dieterich sowohl wie durch Kremel bestätigt wurde, scheint grössere praktische Bedeutung zu besitzen, als man im Anfang glauben mochte. Handelt es sich hierbei auch um Beobachtungen, die sich nicht schematisiren lassen, und die je nach der Ansicht des Beschauers von verschiedener Tragweite sein können, so ist doch nicht zu leugnen, dass innerhalb jedes einzelnen Laboratoriums, d. h. in der Hand einer geringen Anzahl von Beobachtern, die alle in gleicher Weise arbeiten und die gleichen Vergleichsobjecte zur Begutachtung heranziehen, die Kapillaranalyse ohne jeden Aufwand an Arbeit und ziemlich sicher zu Ergebnissen führen kann, die auf dem Wege der chemischen Analyse kaum zu erreichen sein dürften. Die von den vorher genannten Autoren gesammelten Erfahrungen stützen diese Ansicht, die auch durch die neuesten Veröffentlichungen von W. Wobbe bestätigt wird. Man hängt bekanntlich nach Kunz-Krause Filtrirpapierstreifen von ca. 2 cm Breite und 20 cm Länge frei auf und lässt sie während einer Dauer von 24 Stunden einen halben Centimeter tief in die zu prüfende Flüssigkeit eintauchen. Nach Wobbe's Beobachtungen empfiehlt es sich, die Versuche in einem geschlossenen Cylinder vorzunehmen, da eine Bewegung der Papierstreifen durch Luftzug und ein Anlegen des Streifens an die Gefässwandung von Einfluss auf den Ausfall des Bildes ist. Ferner nehme man die Versuche vor directem Sonnenlicht geschützt und bei einer möglichst gleich bleibenden Temperatur vor. Die Temperatur ist von grossem Einfluss auf die Schärfe des Bildes; am besten fielen die Versuche bei einer Temperatur von 20° C. aus. Wobbe konnte nach diesem Verfahren feststellen, ob eine Tinctur durch Percolation

oder durch Maceration dargestellt war. Er fand einen Zusatz von Glycerin in Tinct. Opii in Form einer nicht eintrocknenden Zone auf dem Fliesspapierstreifen, unterschied mit Sicherheit Chinazimmttinctur und Ceylonzimmttinctur, sowie macerirte, perkolirte und durch Auflösen von Extract erhaltene Hydrastistinctur. Von Fluidextracten und dicken Extracten lassen sich ebenfalls charakteristische Bilder erhalten. Das Verfahren zur Analyse war folgendes: Von Fluidextracten wurde 1 Th. Extract mit 4 Th. des betreffenden Auszugsmenstruums verdünnt, nöthigenfalls filtrirt und der Fliesspapierstreifen 12 Stunden bei 15—20° C. darin gelassen. Bei den dicken Extracten verfuhr Verf. in der Weise, dass er 5 g dickes Extract mit 95 g verdünntem Weingeist anrieb, filtrirte und gleichfalls 12 Stunden lang auf das Papier einwirken liess. Auf diese Weise war es z. B. möglich, mit Bestimmtheit Belladonna- und Bilsenkrautextract zu unterscheiden. Auch Versuche mit verschiedenen Fruchtsäften gaben gute Resultate. Mit gleichen Theilen destillirtem Wasser verdünnter echter Himbeersirup gab ein gleichmässig himbeerroth gefärbtes Feld, während ein Limonadensyrup, der mit aus Himbeeren hergestelltem Farbstoff bereitet bezw. gefärbt war, eine wesentlich rothere Färbung hinterliess. Brombeer- und Maulbeersyrup, bekanntlich zwei Säfte, die häufig für einander substituirt werden, konnte Verf. kapillaranalytisch gut von einander unterscheiden, während die von Hager seiner Zeit angegebene Unterscheidungsreaction versagte. Der Brombeersyrup hinterliess in 50 % Verdünnung eine karmoisinrothe Farbentönung, während der Syrup. Mororum den Papierstreifen schmutzig braunroth färbte [1]).

Ueber Filtration mit Kieselguhr; von O. Schweissinger [2]). Wie Verf. in zahlreichen Versuchen fand, kann man die schwierigsten Objecte, welche auf keinerlei Weise (Schütteln mit Filtrirpapier, Talkum etc.) klar zu erhalten sind, völlig blank filtrieren, wenn man auf ein einfaches Faltenfilter etwas Kieselguhr schüttet. Für pharmaceutische Zwecke empfiehlt Verf. nicht die von G. W. Reye & Söhne in Hamburg für verschiedene Zwecke vorgeschlagene blonde, geschlämmte Waare, sondern die beste rein weisse, calcinirte Infusorienerde. Die Menge von Kieselguhr, welche man nöthig hat, ist verhältnismässig sehr gering; einige Messerspitzen voll auf das Filter gegeben genügen, nur zuweilen ist das Durchschütteln mit etwas Kieselguhr erforderlich. Die Filtration durch Oel getrübter Flüssigkeiten (frisch destillirter, aromatischer Spirituspräparate, Bayrum, Mischungen von Wasser mit Eau de Cologne etc.) gelingt tadellos; bakterientrübe Flüssigkeiten, die sonst nur äusserst schwer zu klären sind, filtriren mit Kieselguhr sofort spiegelblank; selbst Brunnen- und Flusswasser können durch ein einfaches Faltenfilter mit etwas Kieselguhr bakterienfrei gemacht werden. Himbeersaft filtrirt Verf. durch

1) Apoth.-Ztg. 1899, No. 51. 2) Pharm. Centralh. 1899, S. 87.

einen Brei von Filtrirpapier, der auf ein Kolatorium von Sackleinwand aufgestrichen wird. Mitunter werden diese Filter an einer Stelle undicht. In solchen Fällen unterbricht man die Filtration nicht, lässt aber den durch Papierbrei geklärten Saft noch durch ein grosses Faltenfilter mit etwas Kieselguhr gehen; man erhält dann spiegelblanke Filtrate. Die gegohrenen Fruchtsäfte, welche viel Schlamm enthalten, sofort über Kieselguhr zu filtriren, empfiehlt sich nicht. Vorsichtig muss man bei schwach gefärbten Flüssigkeiten sein, da Kieselguhr die Eigenschaft hat, einzelne Farbstoffe aus wässeriger Lösung auf sich niederzuschlagen, z. B. viele Anilinfarben, weniger Carmin und Cochenille.

Sterilisation durch Elektricität. Um Salbentuben, Verbandstoffbüchsen u. s. w. sterilisiren zu können, versieht Th. Ykinne in Pattersson (U. S. A.) nach einem ihm geschützten Verfahren einen domartigen auseinanderklappbaren Behälter im Innern mit einer Metallplatte, welche durch die Oeffnungen zweier Gitterrahme gehalten wird, und auf welchen die zu sterilisirenden Gegenstände gelegt werden. Die Platte und der obere Rahmen sind mit den Polen einer Elektricitätsquelle in leitender Verbindung. Der gut verschlossene Behälter wird zuerst von unten her bis auf ungefähr 45° erhitzt, worauf nach Abstellung der Wärmequelle ein elektrischer Strom durch die Tuben geschickt wird. Die Dauer der Sterilisirung beträgt nach einer Mittheilung des Patentbüreaus von H. & W. Pataky-Berlin nur etwa 10 Minuten.

Aceta.

Acetum Ipecacuanhae. (Ph. Brit.). Nahezu farblos und fast ganz rein sollen die Alkaloïde aus dem Ipecacuanha-Essig in folgender Weise nach Farr und Wright[1]) erhalten werden: 50 cc des Essigs dampft man mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf 5 cc ein, bringt in einen Scheidetrichter, spült das Abdampfschälchen mit wenig Wasser, dann mit Chloroform nach und beendet die Bestimmung wie bei Ipecacuanha-Fluidextract angegeben ist[2]), im Mittel wurden 0,054 % Alkaloïdgemisch gefunden.

Aquae.

Aqua Cinnamomi. Solche aromatische Wässer, deren ätherisches Oel fast nur aus aldehydischen Stoffen besteht (z. B. Zimmtöl, Bittermandelöl), prüft Duyk[3]) auf ihren Oelgehalt mittelst Phenylhydrazin. Er benutzt als Reagens eine Auflösung von 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat in 10 g Wasser unter Zufügen von 1,5 g Kaliumacetat. Von dem Reagens setzt man dem aromatischen Wasser eine zur Ausfällung genügende Menge hinzu

---

1) Pharm. Ztg. 1899, 573. 2) siehe unter „Extracta“.
3) d. Pharm. Post 1899, 99.



(ein geringer Alkoholgehalt des Wassers beeinträchtigt die Reaction nicht), schüttelt kräftig, wäscht das auf einem Filter gesammelte Phenylhydrazon, trocknet es auf einer porösen Platte, dann im Exsiccator und wägt es. Aus selbstbereitetem officinellem Zimmtwasser erhielt Duyk 0,175 g Cinnamylphenylhydrazon, welche Menge etwas mehr als 0,1 % Zimmtaldehyd anzeigt; denn 1,67 g des Hydrazons entsprechen 1,0 g Zimmtaldehyd. Ein Controlversuch mit künstlichem Zimmtwasser (0,1 g Zimmtaldehyd in 100 g destill. Wasser gelöst) bestätigte die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Ueber die Zersetzung von Aqua Laurocerasi. Einige Beobachtungen, welche L. van Itallie bei einem vor 2 Jahren destillirtem Kirschlorbeerwasser gemacht hat, bieten allgemeineres Interesse. Das Wasser war von normalem Geruch, aber stark getrübt, beim Schütteln mit Aether verschwand die Trübung (ob auch Alkoholzusatz das Wasser klärte, giebt Verfasser nicht an). Das Kirschlorbeerwasser wurde nun durch nochmalige Destillation gereinigt; die zuerst übergehenden Theile waren farblos und mit Wasser ziemlich klar mischbar, später übergehende Partien waren durch Aldehyd gelb gefärbt und mit Wasser nicht mehr klar mischbar. Obwohl gleichzeitig aus der Kühlschlange geringe Mengen einer krystallinischen Substanz zum Vorschein kamen, wurde noch weiter destillirt, solange noch Blausäure überging. Das Destillat trübte sich nach einigen Wochen wiederum, die Flüssigkeit enthielt harzige, gelbbraune Massen, während auf der Oberfläche Oeltropfen schwammen. Die in Wasser unlöslichen Theile wurden nun auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet; man erhielt eine zerreibliche schmutzig gelbe, nach Benzaldehyd riechende Masse, welche nunmehr im Soxhlet'schen Apparat mit Aether behandelt wurde. Der hierbei in Aether unlösliche Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt und gab farb- und geruchlose Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 194°, welche stickstoffhaltig waren, sich beim Sublimiren zersetzten, in starker Schwefelsäure sich mit gelber Farbe lösten und mit Natronlauge Geruch nach Ammoniak und Benzaldehyd entwickelten. Die Aetherlösung wurde zuerst mit 0,2 %iger Sodalösung, dann mit gesättigter Bisulfitlösung, zuletzt mit $^1/_{10}$-Normallauge ausgeschüttelt und die zurückbleibende Aetherlösung vom Aether durch Abdunsten befreit. Die Sodalösung hatte Blausäure und Benzoësäure gebunden, in der Bisulfitlösung war Benzaldehyd nachweisbar, dagegen hatte die Lauge so gut wie nichts aufgenommen. Aus dem Aetherrückstand konnten wieder Krystalle vom Schmelzpunkt 194° abgeschieden werden, während eine geringe Menge eines gelben Pulvers zurückblieb, welches bei vorsichtigem Schmelzen nach dem Abkühlen in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirte und jedenfalls aus Benzoïnimid bestand; auch die Gegenwart von Hydrobenzamid wurde vermuthet. Das im Jahre 1897 von Itallie destillirte Wasser enthielt erheblich mehr als 1 ‰ Blausäure, im

November 1898 enthielt es 1,0206 ‰ Gesamtblausäure, 0,1074 ‰ freie HCN und 5,705 ‰ Benzaldehyd. Von dem redestillirten filtrirten Wasser wurden 3 Flaschen aus farblosem Glase gefüllt und längere Zeit dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt; und zwar a) mit dem Wasser voll gefüllt und gut verschlossen, b) und c) nur theilweise gefüllt, b) mit Kork, c) mit Watte verschlossen. Nach 6 Monaten zeigte a) starke Abscheidungen, 0,864 ‰ HCN, 4,975 ‰ Benzaldehyd, b) wenig Abscheidung, 0,772 ‰ Blausäure, 5,245 ‰ Benzaldehyd, c) sehr starke Abscheidung, 0,367 ‰ Blausäure und 3,352 ‰ Benzaldehyd. Der Gehalt an Blausäure und Benzaldehyd war also erheblich geringer geworden, an letzterem in gleichem Maasse, wie die Trübung zugenommen hat. Die Hauptmenge des nochmals destillirten Wassers hatte der Verfasser in Ballons aufbewahrt, auch in diesen war Zersetzung eingetreten, es hatten sich braune Krusten ausgeschieden, aus welchen farb- und geruchlose Krystalle vom Schmelzpunkt 120° isolirt wurden. Diese zeigten beim Erhitzen für sich, wie auch mit Alkohol und NaOH Geruch nach Benzaldehyd, sie lösten sich in rauchender Schwefelsäure mit zuerst blauer, dann grüner Farbe auf; beim Erwärmen dieser Lösung machte sich die Gegenwart von Benzoësäure bemerkbar. Die Krystalle konnten nicht näher charakterisirt werden, aber auf alle Fälle waren sie von der im November 1898 erhaltenen Substanz mit dem Schmelzpunkt 194° verschieden. L. van Itallie hält die gefundenen Zersetzungsproducte für Derivate des Benzaldehyds und zwar für Verwandte des Benzimids und Benzoïnimids, oder auch für Kondensationsproducte von Aldehyden mit aromatischen, secundären und tertiären Aminen.

Capsulae.

Verschluss der Medicinal-Oblaten. Wenn der Rand der Oblaten beim Schliessen zu nass wird, so ist ein unansehnlicher, krauser und hart gewordener Rand der Oblatenkapsel die Folge. Um nun den Rand der Oblate möglichst wenig zu nässen, empfiehlt F. Sevcik [1]) die Befeuchterrolle nicht mit Filz wie bisher, sondern mit Kautschuk zu überziehen. Die durch die Kautschukrolle auf die Oblate übertragene Feuchtigkeit genügt zu einem guten Zusammenkleben; der Rand bleibt aber schön weiss und glatt. Die Kautschukrolle ist auch reinlicher als die mit Filz überzogene Rolle.

Emplastra.

Neue Pflasterausgiessformen aus emaillirtem Eisen bringt Apotheker B. Seybold in Gremsdorf (Bez. Liegnitz) in den Handel. Dieselben sind mit Rippeneintheilung versehen und

1) Ztschr. d. allgem. Oesterr. Apoth.-Ver. 1899,

eignen sich vorzüglich zum Ausgiessen von Pflastern, Ceraten, Sebum u. dergl. Sie sind haltbarer und billiger als die bekannten Blechformen.

Ersatz von Bienenwachs durch japanisches Wachs zur Darstellung von Pflastern. Nach den Versuchen von Robert Pürsel[1]) lässt sich Bienenwachs zu den verschiedenen Salben und Pflastern sehr vortheilhaft durch japanisches Wachs ersetzen. Dasselbe besitzt bekanntlich eine schwach gelbliche Farbe, ein spec. Gewicht von 0,97 bis 0,98, schmilzt bei 50 bis 52° C., ist in kochendem Alkohol löslich und sehr leicht löslich in Aether, während dieser nur ungefähr 50 % Bienenwachs löst. Verfälschungen sind ausserdem bei japanischem Wachs nicht bekannt, hingegen unterliegt Bienenwachs sehr häufig Verfälschungen. Ferner conservirt sich japanisches Wachs viel besser als Bienenwachs.

Eine Heftpflasterrolle mit Messer zum Abreissen bringt als praktische Neuheit die Chem. Fabrik Helfenberg, A.-G., vorm. Eugen Dieterich, in den Handel. Die Anordnung, welche besonders für Kautschukheftpflasterband sich eignet, ist unter No. 116897 gesetzlich geschützt und enthält eine genaue Gebrauchsanweisung auf der einen Seite der Spule.

Emulsiones.

Eine neue Leberthranemulsion. E. Léger empfahl schon 1887 zur Bereitung von Emulsionen Kaseïn, ohne damals auch an die Bereitung von Leberthranemulsion in derselben Art zu denken. Jetzt empfiehlt er folgende Methode[2]): Um das Kaseïn darzustellen, mischt er 1 Liter Kuhmilch und 30 g Ammoniak bei 40—50°, giesst die Mischung in einen Scheidetrichter und stellt ihn bei 18—20° 24 Stunden bei Seite. Dann zieht er die unten abgesetzte Flüssigkeit ab, erwärmt sie auf 40—45° und scheidet aus ihr durch Zusatz von Essigsäure das Kaseïn aus, wäscht es mit lauwarmem Wasser, lässt absetzen, sammelt auf einem Tuche und presst ab. Dieses Kaseïn vertheilt er in einer Mischung von Aqu. Laurocerasi 100 g, Aqu. destillata 50 g, Natrium bicarbonic. 5 g, wo es zuerst aufquillt und sich dann als Natriumkaseïn löst. Diese Lösung wird durchgeseiht, in eine Flasche von 2 Liter gebracht und nach und nach unter starkem Umschütteln 500 Ol. jecoris zugesetzt, das sich schnell und vorzüglich emulgirt, und schliesslich noch 250 Th. Sir. simpl. beigegeben und so viel Wasser, dass 1 Liter Emulsion entsteht. Die Aq. Laurocerasi bezweckt nicht allein, den Leberthrangeschmack zu verbergen, sondern auch das Präparat haltbar zu machen. Ist ein Kreosotzusatz verordnet, so tritt an seine Stelle Aq. destillata. Der einzige Uebelstand ist die Bereitung des feuchten

1) Bullet. d. Pharm. du Sud-Est 1899, 281.
2) Journ. de Chimie et de Pharm. 1899, 572.

Kaseïns. Es ist aber möglich, eine grössere Quantität der Emulsion vorräthig zu machen, und der gedachte Uebelstand fällt auf diese Art auch fort.

Leberthranemulsion mit glycerinphosphorsaurem Calcium und Eisen. Calc. glycerino-phosphoric. 1,0, Ferr. glycerino-phosphoric. 1,0, Glycerin. puriss. 5,0, Spirit. (96 %) 3,0, Saponin 0,05, Aq. Calcar. 10,0, Ol. Jecor. Aselli alb. 80,0, Vanillin. in Spirit. solut. q. s. Man löst das Saponin in der Mischung aus Kalkwasser und Alkohol, bringt diese Lösung tropfenweise mit dem im Mörser befindlichen Glycerin zusammen und rührt kräftig bis zur Bildung der Emulsion; hierauf setzt man nach und nach den Leberthran hinzu, welchen man vorher mit den Glycerinphosphaten fein verrieben hat. Man erhält so eine gut aussehende und haltbare Emulsion [1]).

Die Verwendung von Eigelbemulsionen zu Wischwässern; von P. G. Unna [2]). In seiner Arbeit über Ungt. domesticum [3]) theilte Verf. schon mit, dass die Oel-Eigelbmischung, welche die Grundlage des Ungt. domest. bildet, ad libitum mit Wasser mischbar sei. Dieser Umstand führte ihn dazu, Eigelbemulsionen an Stelle der früher gebrauchten Gummiemulsionen in Verwendung zu ziehen. Er empfiehlt dieselbe nach einjährigen Versuchen zu Wischwässern. Als allgemeine Formel eines solchen Eigelb-Wischwassers giebt er folgende an: Vitelli Ovi 10,0, Balsami peruvian. 1,0—2,0, Zinci oxydati 5,0—10,0, Aqu. destillat. ad 100,0, oder Aceti 33,0, Aqu. destillat. ad 100,0. An Stelle von Bals. peruv. können die gleichen Mengen Ol. Cadini, Ol. Rusci, Liantral, Ichthyol oder Styrax genommen werden, an Stelle von Zinc. oxydat dieselben Mengen Talkum, Magnesia carbon. bezw. Schwefel oder auch 1—2 g Bismut. oxychlorat. Das destillirte Wasser kann auch durch Aqu. camphorat., Aqu. Menth. pip., Aqu. Rosarum und Aqu. Plumbi ersetzt werden. Von einer längeren Aufbewahrung 10 %iger Theer- oder Balsam-Emulsionen musste Abstand genommen werden, da sich das Medicament bei so starker Procentuirung mit dem Eigelb zu Boden setzte. Es lässt sich allerdings wieder zu Emulsionen aufschütteln; einen besonderen Werth in pharmaceutischer Hinsicht können derartige nicht haltbare Emulsionen aber nicht beanspruchen. Es empfiehlt sich, den betreffenden Theer oder Balsam einfach mit der doppelten Menge Eigelb zu verreiben und die Mischung beim Gebrauche in kleinen Mengen mit Wasser oder Milch zu verdünnen.

Decocta. Infusa.

Der Infuso-Percolator und seine Anwendung zur Darstellung von Infusen und Decocten; von A. Conrady [4]).

---

1) Bollettino chimico farmaceutico 1899, S. 69.
2) Monatsh. f. pr. Derm. 1899, S. 412.
3) Apoth.-Ztg. 1899, 646. 4) ebenda 414.

Eine practische Infundirbüchse bringt J. A. Foote[1]) in Vorschlag. Dieselbe macht jedes Colatorium überflüssig und vereinfacht die Arbeit. Die Species werden in die Büchse gegeben, mit Wasser übergossen u. s. w. Ist die Infusion beendet, so drückt man den beweglichen, unten mit einem durchlöcherten Sieb versehenen Stempel fest auf die Species und giesst das Infusum durch den Ausguss ab, welcher so eingerichtet ist, dass sich leicht ein Stückchen feiner Gaze einklemmen lässt. Aus starkem, verzinntem Eisenblech dürften sich solche Büchsen, die natürlich auch zu Abkockungen benutzt werden können, überall leicht herstellen lassen.

Infusa; von Hans Benyschek[2]). Verf. hat festzustellen versucht, auf welche Weise man die besten Infusa bereitet. Seine Untersuchungen erstrecken sich auf Infusum Radicis Ipecacuanhae, Fol. Digitalis, Radic. Senegae und Secalis cornuti. Aus einer Radix Ipecacuanhae gr. plv. mit einem Emetingehalt von 1,21 % (Methode Keller) und einem Stärkegehalt von 32 % (Methode Dehlmann, Russ. Ap.-Ztg. 1896) wurden zunächst folgende Infusa bereitet: 1) 500 g (1 : 100) durch Begiessen mit kochendem Wasser in einer Infundierbüchse aus Porcellan, 2) 500 g (1 : 100) mittelst viertelstündiger Digestion in einer Porcellanbüchse im Dampfbade, 3) 500 g Infusum concentrat. (1 : 20), 4) 100 g Fluidextract (1 : 10) durch Percolation von 10 g Wurzel mittelst 60 % Alkohol und 5 % Glycerinzusatz, 5) 500 g (1 : 100) durch Percolation von 5 g Rad. Ipecac. gr. plv. mit heissem Wasser in einem Percolator aus Eisenblech, der innen stark verzinnt war, 250 cc fasste und mit einem Auslasshahn versehen war. Das Wurzelpulver wurde auf ein passendes Filter im Percolator gebracht, mit kochendem Wasser übergossen und 1/4 Stunde stehen gelassen. Der Auszug war stets klar. Nachdem 3 und 4 so verdünnt worden waren, dass 1 g Wurzel 100 g Infusum entsprach, wurde in allen Aufgüssen der Emetingehalt, der Trockenrückstand und der Stärkegehalt bestimmt. Gefunden wurden:

	Trocken-Rückstand	Emetin	Stärke	Veränderung	Reaction
1.	1,982	0,74	1,04	nach 48 Stdn. etwas trübe, Bodensatz	nach 36 Stdn. stark sauer
2.	2,413	0,94	1,482	„	nach 48 Stdn. stark sauer
3.	2,01	0,85	1,04	schwache Trübung und Bodensatz	nach 48 Stdn. sauer
4.	3,421	1,02	1,21	klar ohne Bodensatz	„
5.	2,146	1,13	0,98	„	nach 48 Stdn. schwach sauer.

Den grössten Emetingehalt weist also das frisch durch Percolation mit heissem Wasser bereitete Präparat auf. Auch die

1) Americ. Drugg. 1899, 252. 2) Pharm. Post 1899, S. 210.

auf dieselbe Weise dargestellten Aufgüsse von Fol. Digitalis und Secal. cornut. waren am wirksamsten. Radix Senegae lieferte bei Percolation mittelst 60—65° C. warmen Wassers das wirksamste Präparat. Verf. empfiehlt seine Methode, die ein sehr sauberes Arbeiten gestattet, zur Nachprüfung.

Extracta.

Ueber die Darstellung und Prüfung narcotischer Extracte äusserte sich A. Altan [1]) auf Grund ausführlicher experimenteller Studien, bei denen die Verfahren verschiedener Pharmacopöen, sowie die wichtigeren, bisher in Vorschlag gebrachten Methoden zur Prüfung narcotischer Extracte herangezogen wurden, schliesslich dahin, dass für diese starkwirkenden Extracte (ausgenommen Cannabisextract) die trockene Form die beste sei und zwar sei es in der Regel zweckmässig, zuerst durch Percolation ein Fluidextract darzustellen, dieses auf geeignete Weise von Pektinstoffen und anderen störenden Bestandtheilen zu befreien und dann im Vacuum einzudampfen. Zur Bestimmung der wirksamen Bestandtheile eignet sich nach des Verf. Versuchen am besten für Extr. Aconiti, Belladonnae, Hyoscyami und Strychni die Methode von Keller unter Benutzung von Jodeosin bei der Titrirung. Zur Morphinbestimmung wird das E. Dieterich'sche Verfahren, Jodeosin als Indikator, und für die Bestimmung von Digitoxin und Cornutin wieder die Methode von Keller empfohlen. Daneben sind noch zu bestimmen Feuchtigkeit, Aschegehalt und der Gehalt an Kaliumkarbonat in der Asche.

Eduard R. Squibb [2]) empfiehlt die Anwendung von *Essigsäure als Ersatzmittel für Aethylalkohol bei der Darstellung officineller Pflanzenextracte.* Durch sorgfältig ausgeführte, vergleichende Versuche wies er nach, dass z. B. bei der Extraction von Brechnüssen bei Anwendung von Alkohol nur 85,3 % der Gesammtalkaloïde in Lösung gebracht wurden, während mittelst Essigsäure 89,8 % extrahirt werden konnten. Ausserdem besitzt die Essigsäure den Vorzug des billigeren Preises gegenüber dem Alkohol.

Von anderer Seite, so von K. Dieterich [3]), S. Case [4]), Gehe & Co. [5]) wurde die Darstellung von Extracten mittelst Essigsäure für unzweckmässig erklärt, da dieselbe nicht wie der Alkohol ein indifferentes Lösungsmittel darstellt und mancherlei Veränderungen der in den Drogen enthaltenen Extractivstoffe bewirken kann.

Zur Prüfung von Fluidextracten empfiehlt Lyons [6]) ein Verfahren, welches die bekannte Emulsionsbildung umgehen und schneller als sonst zum Ziele führen soll. Dasselbe eignet sich

1) Schweiz. Wschr. 1899, No. 32.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1899, S. 1. 3) Pharm. Ztg. 1899, No. 7.
4) Merck's Report. 1899, 506.
5) Gehe & Co. Frühjahrsbericht 1899.
6) Pharm. Review. 1899, No. 12.

besonders für gerbsäurereiche Extracte, wie Chinaextract u. a. m. Man giebt in ein 50 cc-Messgefäss etwa 40 cc Alkohol (95 %) und mischt unter gutem Schütteln genau 2 cc des flüssigen Extractes zu. Manchmal empfiehlt sich noch ein Zusatz von wenigen Tropfen Essigsäure (40 %). Dann fügt man 2 cc einer alkoholischen 12 %igen Eisenchloridlösung zu, schüttelt wieder gut durch, füllt mit Alkohol zu etwa 47 cc auf und versetzt mit 2 cc oder soviel Ammoniak (10 %), bis dasselbe nach kräftigem Durchschütteln in geringem Ueberschuss vorhanden ist. Dann ergänzt man mit Alkohol bis zu 50 cc, schüttelt nochmals kräftig durch und überlässt eine Stunde lang der Ruhe. Darauf wird filtrirt, 25 cc des Filtrates (= 1 g Extract) werden auf dem Wasserbade eingedampft, 5 cc Wasser und ein geringer Ueberschuss an Salzsäure zugegeben, wieder eingedampft, bis der Alkohol vollkommen entfernt ist, und der Rest in einen Schütteltrichter gegeben, wobei sorgfältig mit salzsäurehaltigem Wasser nachgespült werden muss. Zur Entfernung fett- und wachsartiger Stoffe wird nun mehrmals mit je 10 oder 15 cc Aether ausgeschüttelt, nach Abtrennung des letzteren mit Ammoniak alkalisch gemacht, nochmals mit Aether ausgeschüttelt und aus diesem die Alkaloïde in bekannter Weise gewonnen und bestimmt. An Stelle des Eisenchlorids kann man in derselben Weise auch 2 cc einer Bleiacetatlösung anwenden, wobei dann der Ueberschuss an Blei durch Natriumkarbonat auszufällen ist. Feste oder dicke Extracte müssen, wenn man sie nach dem angegebenen Verfahren prüfen will, vorher in der entsprechenden Menge verdünnten Weingeistes gelöst werden.

Ferner schilderte A. B. Lyons die grossen Vortheile, welche im Laboratorium von Nelson, Baker & Co. dargestellten *Extracte in Schuppenform* gegenüber den pulverförmigen u. s. w. besitzen sollen. Die Darstellung dieser Extracte in Schuppenform geschieht in der Weise, dass das sorgfältigst bereitete Extract in einer gewissen Concentration — erforderlichenfalls nach Zusatz von Gummi — auf Glasplatten aufgestrichen und in einem Luftstrome — mit oder ohne Anwendung von Wärme — getrocknet wird. Die Darstellungsweise der Schuppen ist ähnlich derjenigen, welche man bei Lamellenpräparaten anwendet.

Bestimmung der Trockensubstanz im Glycerin und glycerinhaltigen Extracten; von G. Benz[1]). Bei der Bestimmung der Trockensubstanz im Glycerin und in glycerinhaltigen Extracten muss nach Benz das Trockengefäss so eingerichtet sein, dass das unmittelbar nach dem vollständigen Verjagen des Wassers sublimirende Glycerin im Gefäss zurückgehalten wird. Man erreicht dies einfach dadurch, dass man das Glycerin in einem weithalsigen Kochkölbchen trocknet und dasselbe während des Trocknens mit einer nicht dicht schliessenden Glaskappe bedeckt, welche die Wasserdämpfe entweichen lässt. Der feine Glycerinhauch bleibt dann an der Gefässwand hängen. Es gelingt so leicht, reines

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1899, S. 436.

Glycerin oder glycerinhaltige Extracte im Trockenschrank bei 100° C. bis zum constanten Gewicht, welches in 5 Stunden erreicht ist, zu trocknen. Ja, man kann sogar bei 100° C. ohne Verlust trocknen.

Zur Technik der Percolation; von W. Wobbe[1]).

Zu der Frage der Oxydation in vegetabilischen Extracten; von Stich[2]).

Extractum Balsami tolutani fluidum. Aus dem Tolubalsam bereitetes Extract, von dem 4 g genau einem g der Handelsdroge entsprechen. Das Tolubalsamextract dient zur „ex tempore" Bereitung des Sirupus tolutanus der verschiedenen Pharmacopöen, welcher durch einfaches Beimengen von 4 Theilen des Extractes zu je 30 Theilen Sirupus simplex hergestellt wird[3]).

Untersuchungen über Belladonna-Extract hat Georges Zeneberght[4]) angestellt. Aus 3 kg Blättern wurden durch Auspressen 2060 g Flüssigkeit gewonnen (686,6 g pro kg). Das filtrirte Extract wurde in 3 Theile getheilt, Theil 1 wurde auf 100 g, Theil 2 auf 200 g, Theil 3 auf 300 g eingedampft. Zu jeder dieser Mengen wurden 100 g Alkohol hinzugesetzt, der entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen; das Filtrat wurde nach Vorschrift der belgischen Pharmacopöe weiter auf Extract verarbeitet. Es wurden erhalten:

	Dickes Extract	Trockenes Extract
Aus Theil 1 . . .	22,60	20,309 g
„ „ 2 . . .	28,29	24,721 „
„ „ 3 . . .	28,61	25,556 „

Die durch Alkohol bewirkten, getrockneten Niederschläge betrugen: In Theil 1: 9,397 g; Theil 2: 3,827 g; Theil 3: 4,131 g. Die Bestimmung der Feuchtigkeit, des Aschengehaltes, sowie des Gehaltes an Kaliumkarbonat führte zu folgenden Resultaten:

	Feuchtigkeit	Aschengehalt in 100 g		Kaliumkarbonat in 100 g trockn. Extract
		dicken Extr.	trockn. Extr.	
Unfiltrirtes Extract . .	12,457	16,097	18,388	7,324
Teil 1.	10,135	21,724	24,175	10,712
„ 2.	12,616	29,616	33,891	18,425
„ 3.	10,676	30,530	34,161	17,357

Aus diesem Ergebnissen geht hervor, dass die Concentration des Extractes vor dem Zusatze von Alkohol von wesentlichem Einfluss ist, auf die Ausbeute sowohl, wie auf den Aschengehalt des Extractes. Wird das Extract vor dem Alkoholzusatz filtrirt, so erzielt man eine grössere Ausbeute an Extract, und dasselbe

1) Apoth. Ztg. 1899, 312. 2) Pharm. Ztg. 1899, 871.
3) E. Merck's Bericht über 1898.
4) Revue pharmaceutique 1899, S. 37.

ist reicher an Asche, als wenn man es nicht filtrirt hat. Bei der Darstellung des Extractes aus den Stengeln wurde ein wesentlicher Einfluss auf die Ausbeute und den Aschengehalt durch die Concentration des Extractes vor dem Alkoholzusatz nicht beobachtet.

Die Untersuchung von Handelsextracten hatte folgende Ergebnisse:

Extract vom	Feuchtigkeit	Aschengehalt in 100 g		Kaliumkarbonat in 100 g trockn. Extract
		dicken Extr.	trockn. Extr.	
Fabrikanten W . . .	7,957	38,566	41,901	8,237
„ X . . .	13,781	19,692	22,795	8,550
„ Y . . .	17,308	35,559	42,991	19,467
„ Z . . .	15,374	20,084	23,736	8,852

Auf Grund seiner Untersuchungen hält der Verf. ein Belladonnaextract, welches mehr als 25 % Asche und über 12 % lösliche Karbonate enthält, als verdächtig; ein Extract, welches 30 % Asche und mehr als 15 % lösliche Karbonate enthält, ist mangelhaft zubereitet. In den aus Blättern bereiteten Extracten fand der Verf. niemals Krystalle von Kaliumnitrat, während die aus Stengeln gewonnenen häufig solche Krystalle aufwiesen. In den im Handel befindlichen Extracten wurden sehr oft Salpeterkrystalle aufgefunden.

Zur *Prüfung von Extractum Belladonnae*, wie sie von der British Pharm. vorgeschrieben wird, machte C. J. Bird[1]) einen neuen Vorschlag, der im Wesentlichen darauf hinausläuft, die störenden fett- und harzartigen Bestandtheile des Extractes vor der Titration möglichst zu beseitigen. Man mischt 10 cc Extract. Belladonnae fluid., 40 cc Wasser, 10 cc verdünnte Schwefelsäure (13,5 %) und 20 cc Chloroform, schüttelt tüchtig durch, erwärmt etwas, um die Schichtenbildung zu erleichtern, und trennt die wässerige Schicht von der Chloroformschicht. Dann schüttelt man erstere nochmals mit 10 cc Chloroform aus und vereinigt die beiden Chloroformschichten schliesslich, um sie mit einer Mischung aus 1 cc verdünnter Schwefelsäure und 4 cc Wasser unter Anwendung von Wärme zu waschen. Die wässerige Schicht wird mit der bereits vorher erhaltenen sauren Lösung vereinigt und mit 10 cc Chloroform unter Zugabe von Ammoniak in geringem Ueberschuss extrahirt, die Chloroformschicht abgedampft, das so erhaltene Alkaloïd bei 100° getrocknet und gewogen bezw. mit $^1/_{10}$ Normalsäure aufgenommen und mit $^1/_{50}$ Normalalkali unter Anwendung von Cochenille als Indikator titrirt.

Prüfung und Darstellung von Extractum Chinae fluidum. Für das von verschiedenen Seiten zur Aufnahme in das D. A.-B. em-

1) Pharm. Journ. 1899, 481.

pfehlene Chinafluidextract hat man bisher die Vorschrift der Pharm. Helv. III, welche sich an die de Vrij'sche Methode anlehnt, als recht zweckmässig erachtet. Leider lässt dieselbe aber ein Extract erhalten, dessen Alkaloïdgehalt weit hinter dem zu erwartenden Gehalt zurücksteht. Es liegt dies nach Untersuchungen von Wobbe[1]) an der verhältnissmässig geringen Löslichkeit der salzsauren Chinaalkaloïde in Wasser, wesshalb Wobbe das Darstellungsverfahren in nachstehender Weise abänderte: Mittelfein gepulverte Chinarinde wurde mit 50 % ihres Gewichtes einer Mischung aus je 100 g Glycerin und Weingeist, 30 g 25 %iger Salzsäure und 70 g Wasser gut durchfeuchtet, 24 Stunden im geschlossenen Gefäss macerirt und alsdann im Steingutperkolator mit verdünntem Weingeist von 69/70 Vol.-% perkolirt. 70 % Ablauf werden für sich aufgefangen, bis zur völligen Erschöpfung weiter percolirt, der II. Ablauf auf 30 % nach dem Abdestilliren des Weingeistes eingeengt und die beiden Auszüge gemischt. Das fertige Extract sah dunkelbraunroth, fast schwarz aus, roch kräftig nach China, zeigte intensiv bitteren Chinageschmack und hatte im Verhältniss 1:20 mit Wasser gemischt ein einem Chinadecoct ähnliches Aussehen. Sein spec. Gew. betrug 1,166 bei 17,5°, der Trockenrückstand 54,3 %. Zur völligen Erschöpfung wurde das Zwölffache an verdünntem Weingeist des verarbeiteten Chinarindenpulver gebraucht. Den Endpunct der Percolation stellte Verf. in der Weise fest, dass er 25 g Perkolat zur Trockne verdampfte, den Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure aufnahm, klar filtrirte und mit Natronlauge im Ueberschuss versetzte. Ausbleiben einer Trübung zeigte die völlige Erschöpfung an. Die Prüfung dieses Extractes giebt nach Wobbe bessere Resultate und gestaltet sich leichter als die der Pharm. Helv. III, wenn man wie folgt verfährt: 6 g Extr. Chin. spir. fluid. werden mit 20 g Wasser, 120 g Aether und 10 g 10 %iger Natronlauge 5 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt und 1 Stunde lang ruhig stehen gelassen. Darauf giesst man zwei Mal je 60 g Aetherauszug ab, destillirt den Aether ab, nimmt den Rückstand mit 20 cc $^1/_{10}$ N-Salzsäure und 20 cc Weingeist auf, filtrirt, wenn nöthig, und wäscht in diesem Falle das Filter mit Weingeist nach, und titrirt mit $^1/_{10}$ N-Natronlauge gegen Cochenille, Hämatoxylin oder Rosolsäure zurück. Je 50 g Aetherauszug entsprechen 2,5 g Extract. Den Berechnungen wird als Mittelwerth die Zahl 304 zu Grunde gelegt für Succirubrabasen, mithin entspricht 1 cc gebundene $^1/_{10}$ N-Salzsäure 0,0304 g Alkaloïd. Abkürzen kann man die Methode insofern, als dem zu destillirenden Aetherauszug von vornherein die 20 cc $^1/_{10}$ N-HCl zugesetzt werden können.

Wirksame Cocapräparate erzielt man nach practischen, vergleichenden Versuchen von Voiry[2]) am sichersten, wenn man zur Erschöpfung der Cocablätter ein Gemisch aus 1 Gewichtsth.

1) Apoth.-Ztg. 1899, No. 74.
2) Journ. de Chim. et Pharm. 1899, X, 8.

Glycerin und 9 Gewichtsth. 90 %igen Weingeistes benutzt und das erhaltene Extract im Vacuum eindampft. Reiner Alkohol genügt zur Erschöpfung der Blätter nicht. Es darf aber auch nicht mehr als 10 % Glycerin zugesetzt werden, da sonst zuviel unwirksame Extractivstoffe in Lösung gehen.

Coca- und Colafluidextract stellt L. Butin[1]) nach folgender Vorschrift dar: 1000 Th. gepulverter Cocablätter werden mit verdünntem Spiritus angefeuchtet und in einen Percolator gepackt, dann wird der letztere mit einer Mischung aus je 2500 Th. Alkohol und Wasser angefüllt, 12 Stunden macerirt, das Medium ablaufen lassen und mit Wasser verdrängt, bis dasselbe geschmacklos abläuft. Dabei werden die ersten 850 g Percolat bei Seite gestellt, das Uebrige nach dem Abdestilliren des Alkohols eingedampft und das so erhaltene Extract in den ersten 850 g gelöst. Schliesslich ergänzt man auf 1000 g. Nach achttägigem Stehen wird filtrirt. In derselben Weise stellt der Verf. Colafluidextract dar.

Bereitung von Extractum Convallariae majalis fluidum; von E. Morguliss[2]). Die einzige Vorschrift zur Herstellung von Extr. Convall. maj. fluid. findet sich in der nordamerikanischen Pharmacopöe. Nach dieser soll das Fluidextract aus der Wurzel bereitet werden; da diese jedoch nur sehr wenig der stark wirkenden Glykoside enthält, so ist die Vorschrift unrationell. Verf. schlägt die ausschliessliche Benutzung der Blüthen vor und giebt folgende Vorschrift: 100 Theile frisch gesammelter und sofort bei 30—35° getrockneter Blüthen werden grob gepulvert, mit 35 Theilen 95 %ig. Alkohol und 5 Theilen Wasser durchfeuchtet und einige Zeit stehen gelassen. Alsdann bringt man die ganze Masse in einen Percolator und begiesst mit 35 Theilen Alkohol und 5 Theilen Wasser. Nach zwei Tagen werden aus dem Percolator tropfenweise 85 Theile abgelassen. Zur vollständigen Erschöpfung sind noch etwa 500 Theile Alkohol nöthig. Diese werden gesondert aufgefangen, mit 5 Theilen Glycerin versetzt und der Alkohol verdunstet. Der Rückstand wird bei einer Temperatur nicht über 50° auf 10 Theile eingedampft und mit dem ersten Auszuge gemischt. Nach dem Absetzen und Filtriren wird soviel Alkohol von 70 % zugesetzt, dass man 100 Theile Extract erhält.

Zu diesen Mittheilungen von E. Morguliss machte W. Wobbe folgende Bemerkungen: Eine Vorschrift zu Extr. Convall. maj. fluidum findet sich auch in der Pharm. Helvet. III. und zwar soll hiernach das Extract aus getrockneten Blüthen dargestellt werden. Die Vorschrift lautet: Maiblumen (Sieb No. V, 27 Maschen auf 1 c) 100 Theile werden mit einer Mischung von Glycerin 10 Theile, Wasser 15 Theile, Weingeist 25 Theile gleichmässig befeuchtet, in einen Percolator gebracht und mit der nöthigen Menge einer Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser erschöpft. Die zuerst abfliessenden 80 Theile des Percolates werden für sich

1) Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, No. 44.
2) Farmazeft 1899, S. 167; d. Chem. Ztg. Rep. 1899, S. 101.

aufgefangen, die übrigen Auszüge zu einem dünnen Extract eingedampft, welches in 40 Theilen Wasser gelöst wird. Die erkaltete Lösung wird filtrirt, auf 20 Theile eingedampft und in dem zurückgestellten Percolat gelöst, so dass das Ganze 100 Theile beträgt. Klare, braune Flüssigkeit von aromatischem Geruch und stark bitterem Geschmack. 1 cc giebt mit 39 cc Wasser eine fast klare Lösung von schwach saurer Reaction, in welcher Gerbsäure eine reichliche, flockige Fällung hervorruft. Bis zum constanten Gewichte getrocknet, hinterlasse das Extract mindestens 25 % Rückstand. Zur Darstellungs- und Prüfungsvorschrift dieses Extractes bemerkt Wobbe folgendes: Man braucht zur Erschöpfung der Droge das Fünffache der Maiblumen an Menstruum II; durch das Eingiessen der concentrirten zweiten Auszüge in Wasser und nachheriges Filtriren werden harzige Bestandtheile abgeschieden und entfernt. Gerbsäure fällt die Glykoside Convallarin und Convallamarin, die die wirksamen Bestandtheile der Maiblume bilden. Die letzte Prüfung giebt die richtige Concentration des Präparates an. Wobbe hält die Vorschrift der Ph. Helv. für rationeller, als die von Morguliss vorgeschlagene, schon deswegen, weil die harzigen Bestandtheile, die die Wirkung beeinträchtigen können, entfernt werden, sodann auch, weil das Extr. Convall. majalis fluid. Morguliss kaum Convallarin enthalten dürfte, da dies Glykosid in Weingeist unlöslich ist. Auf der Wirkung des Convallarin wird aber die purgirende Eigenschaft des Extractes beruhen.

Extractum Digitalis. Zum Zwecke der Digitoxinbestimmung lösen A. Altan und W. Kollo[1]) 2 g dickes oder trockenes Extract in wenig Wasser, wenn nöthig unter schwachem Erwärmen, füllen auf 222 g auf und verfahren dann weiter nach der bekannten Keller'schen Methode, jedoch mit einigen Abänderungen: Die wässerige, alkalisch gemachte Lösung der Digitalisglykoside wird vier- bis fünfmal hintereinander mit je 30 cc Chloroform ausgeschüttelt und dasselbe jedesmal, ungeachtet der gebildeten Emulsion, möglichst vollständig abgelassen. Den vereinigten Chloroformauszügen werden nun 2 bis 3 g gepulverter Traganth als wasserbindendes Mittel hinzugegeben, fünf Minuten lang kräftig durchgeschüttelt und vier bis fünf Stunden bei Seite gestellt. Das klar abgeschiedene Chloroform wird jetzt durch ein Wattebäuschchen in ein zuvor getrocknetes und gewogenes Kölbchen filtrirt, Flasche und Filter mit wenig Chloroform nachgewaschen und nach dem Abdestilliren des Chloroforms mit dem rückständigen reinweissen Digitoxin verfahren, wie es die Originalmethode vorschreibt. Die Kellersche Digitoxinreaction trat immer scharf auf. Die Verff. verlangen in einem guten Digitalisextract mindestens 1 % Digitoxin und wünschen, wie schon von mehreren Seiten in Anregung gebracht, die Einstellung der Digitalisextracte auf jenen Digitoxingehalt.

Zur Darstellung von Extractum Filicis aethereum liess das

1) Pharm. Post. 1899, 515.

D. A.-B. II einen Aether vom spec. Gew. 0,728 verwenden, während das D. A.-B. III einen solchen mit 0,720 spec. Gew. vorschreibt. Caesar & Loretz[1]) haben die nach beiden (im Uebrigen übereinstimmenden) Vorschriften dargestellten Präparate untersucht und wesentliche Unterschiede nicht beobachten können. Der Gehalt an Filixsäure war in dem Präparat D. A.-B. III etwa um 0,6 % höher, auch wurde bei Anwendung reineren Aethers eine höhere Ausbeute erzielt. Weppen[2]) bestätigt die Ansicht von Caesar & Loretz und erweitert dieselbe dahin, dass die von diesen gefundenen Unterschiede nicht von der Art des angewandten Aethers abhängig sind, sondern von der Art des verarbeiteten Rohmaterials und anderen Zufälligkeiten. Er hält beide Vorschriften für gleich gut, empfiehlt aber die Anwendung eines Aethers vom spec. Gew. 0,728, weil dieser bedeutend billiger ist als der Aether des D. A.-B. III.

Extractum Filicis. Zur Entscheidung der Frage, ob Aspidin ein normaler Bestandtheil des Filixextractes sei, prüfte A. Hausmann[3]) 21 aus verschiedenen Theilen Mitteleuropas stammende Extracte auf ihre wichtigsten chemischen Bestandtheile. Verf. gelangte zu folgenden Ergebnissen: „Das Vorkommen von Aspidin in den Filixextracten des Handels lässt sich darauf zurückführen, dass die betreffenden Extracte nicht aus Aspidium Filix mas Sw. dargestellt worden sind, sondern höchstwahrscheinlich aus Aspidium spinulosum Sw. Die Filixsäure hingegen ist stets in den vorschriftsmässig aus Aspidium Filix mas Sw. bereiteten Extracten vorhanden. Sie ist aber nicht auf dieses Farnkraut beschränkt, sondern konnte auch in Athyrium Filix femina Roth angetroffen werden. Der Nachweis von Flavaspidsäure ist in allen untersuchten Extracten möglich gewesen und darf daher dieser Körper als ein steter Bestandtheil sowohl der Rhizome von Aspidium spinulosum Sw., als auch von Aspidium Filix mas Sw. und Athyrium Filix femina Roth angesehen werden. Endlich konnte Albaspidin und Aspidinol nun auch in den filixsäurehaltigen Extracten nachgewiesen werden, wie dies schon früher von R. Boehm in den aspidinhaltigen geschehen ist“. Veranlassung zu vorstehender Arbeit war die Beobachtung Boehm's, dass er in Filixextracten des Handels oftmals Aspidin an Stelle von Filixsäure fand.

Ueber Frangulapräparate; von E. Aweng[4]). Wie Verf. schon früher mitgetheilt hat, lassen sich die primären Glykoside aus der Frangularinde am einfachsten mit kaltem Wasser extrahiren, er empfahl, die gepulverte Rinde mit Wasser anzufeuchten, eine Stunde im Wasserbade zu erhitzen und nach dem Erkalten mit Wasser zu percoliren. Das Percolat sollte unter Zusatz von etwas Calciumkarbonat oder Magnesiumkarbonat auf dem Wasserbade zur gewünschten Concentration eingeengt und behufs Haltbarkeit mit 50 bis 60 % Glycerin versetzt werden. Nach K. Die-

---

1) Pharm. Ztg. 1899, No. 81. 2) ebenda No. 87.
3) Arch. d. Pharm. 1899, 544. 4) Pharm. Centrh. 1899, S. 323.

terich [1]) hält sich dieses Präparat aber nicht. Verf. lässt nun in neuerer Zeit das Glycerin fort und setzt dafür 20 % Alkohol hinzu. Das neue Präparat soll sich gut halten und rein bitter, nicht süsslich, wie das frühere, schmecken. Verf. glaubt, dass der Wert der Frangulaglykoside erst dann anerkannt werden wird, wenn man sich entschliessen wird, dieselben in grösseren Dosen als bisher anzuwenden. Er hat 7 g der trockenen primären Glykoside auf einmal genommen, ohne die geringsten Nebenwirkungen zu spüren.

Rhamnin nennt J. Steinbach [2]) das Extr. Rhamni fluid. Als Rohmaterial dient Steinbach gut abgelagerte, einem eigenen Trockenprocesse unterworfene Cortex Rhamni frangulae, aus welcher nur dann, wenn die angestellte Prüfung das Fehlen von Cyanverbindungen ergiebt, folgende zwei Präparate hergestellt werden: 1. Rhamnin. liquid., ein Präparat von mild aromatischem Geschmack, welches sich ebenso gut für Kinder, wie für Erwachsene eignet. Dosis für Kinder 5—20 g, für Erwachsene 15—45 g. 2. Rhamnin in Tabletten. Ein Stück derselben entspricht dem Trockenrückstande von 15 g Extr. Rhamni frangulae fluid. Dosis 1—3 Stück.

Die Frage, ob das Hydrastin im Hydrastisrhizom und -Fluidextract frei oder gebunden vorhanden sei ist von O. Linde [3]) studirt worden. 10 g Hydrastispulver wurden im Soxhlet acht Stunden mit Aether extrahirt, worauf der Auszug zweimal mit 10 resp. 5 cc 5 %iger Salzsäure ausgeschüttelt, die saure Flüssigkeit in einen Mischcylinder abgelassen, mit 10 cc Ammon (10 %) versetzt und mit 50 cc Aether kräftig durchgeschüttelt wurde. 40 cc der Aetherlösung wurden darauf abgehoben und zum Abdunsten des Aethers bei Seite gestellt, worauf der Rückstand bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. — Zur Bestimmung des in Salzform vorhandenen Alkaloïds wurde die Patrone, welche das mit Aether extrahirte Pulver enthielt, getrocknet und im Soxhlet mit 96 %igem Alkohol völlig ausgezogen. Die spirituöse Lösung wurde zur Sirupdicke eingedampft, mit etwas Wasser in einen Mischcylinder gespült, damit zu 10 cc ergänzt und weiter nach dem vom Verf. früher angegebenen Verfahren behandelt. Nach der letzteren Methode gewann Verf. das Gesammthydrastin aus den Fluidextracten; zur Isolirung des in diesen enthaltenen freien Hydrastins wurde dasselbe Verfahren mit der Abänderung in Anwendung gebracht, dass bei der ersten Ausschüttelung der Zusatz von Ammoniak wegblieb. In 10 g Fluidextract bestimmte Linde dann das gesammte, in andern 10 g das freie Hydrastin, die Differenz entsprach dem gebundenen Alkaloïd. Hydrastispulver enthielt freies Hydrastin a) 1,25 %, b) 1,288 %, gebundenes a) 1,035 %, b) 2,31 %, Gesammtalkaloïd 2,285 %

---

1) Apoth. Ztg. 1899, 251.
2) Wien. Klin. Rdschr. 1899, No. 48.
3) Archiv d. Pharm. Bd. 236, 1898, Heft 9.

resp. 3,598 %. Von drei Fluidextracten enthielt freies Hydrastin a) 1,065 %, b) 1,62 %, c) 1,17 %, gebundenes a) 0,855 %, b) 1,35 %, c) 1,185 %. Gesammtmenge a) 55,5 % frei, 44,5 % gebunden, b) 54,55 % frei, 45,45 % gebunden, c) 49,68 % frei, 50,32 % gebunden. Wie ersichtlich, steht die Menge des freien zu der des gebundenen Hydrastins in keinem bestimmten Verhältnis.

Hieran schliesst sich eine Arbeit desselben Verf. über *Ausscheidungen in Extr. fluid. Hydrastis*, die bei längerem Aufbewahren des Extracts aufzutreten pflegen. Er fand, dass die Niederschläge verschieden zusammengesetzt sind. Hauptsächlich bestehen sie aus Berberin und Hydrastin, ausserdem sind geringe Mengen Phytosterin darin enthalten. Auffallend erscheint die Thatsache, dass sich Hydrastin aus dem Fluidextract abscheidet. Die Salze dieses Alkaloïds sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, während das reine Alkaloïd zur Lösung etwa 120 Theile Alkohol von 96 % und 220 Theile Spiritus dilutus braucht. Jedenfalls ist das Hydrastin, mindestens theilweise, in freiem Zustande in dem Fluidextract vorhanden, sonst könnte eine Abscheidung desselben wohl kaum stattfinden.

Zur Hydrastinbestimmung in Extr. fluid. Hydrastis; von O. Linde[1]). Zur Bestimmung des Hydrastingehalts im Extr. fluid. soll man nach Rusting 10 g Extract in einem Kölbchen mit 20 g Wasser mischen und unter fortwährendem Schütteln kochen, bis das Gewicht des Gemisches unter 20 g gesunken ist. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser genau zu 20 g aufgefüllt, mit ein wenig Kieselguhr durchgeschwenkt und filtrirt. 10 g des Filtrats sollen in einem Arzneiglase von 100 g Inhalt mit 25 cc Aether und 3 cc Ammoniakflüssigkeit, dann nach Zusatz von 25 cc Petroläther weiter geschüttelt werden. Jetzt fügt man 2 cc Traganthpulver hinzu und schwenkt damit 1/2 Minute lang durch. Von der klaren ätherischen Flüssigkeit giesst man 40 cc in ein tarirtes Kölbchen, entfernt durch Destillation etwa 25 cc und setzt das Kölbchen nach dem Verschliessen 2 Stunden an einen kühlen Ort. Alsdann giesst man die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen ab, trocknet auf dem Wasserbade und wägt. Schon Rusting gab an, dass man hiernach eine geringere Ausbeute erhält, als nach dem Verfahren von Linde[2]), allerdings bleibt beim Arbeiten nach letzterer Methode ein Theil des Alkaloïds amorph. Linde weist nun nach, dass der Methode von Rusting verschiedene Fehler anhaften. Beim Filtriren des mit Wasser gekochten und erkalteten Extractes bleiben das ausgeschiedene Harz und Fett auf dem Filter zurück. Es entsprechen demnach 10 g des Filtrates nicht der Hälfte des angewendeten Extractes. Der Fehler, welcher durch Vernachlässigung der auf dem Filter bleibenden Stoffe entsteht, betrug in einem Falle ca. 1/2 %, in einem zweiten etwas über 1 %. — Wie Verf. an anderer Stelle (siehe oben)

1) Pharm. Centralh. 1899, S. 97. 2) Apoth. Ztg. 1895, S. 589.

zeigen konnte, ist im Fluidextract ein Theil des Hydrastins im freien Zustande vorhanden. In Alkohol ist das freie Alkaloïd ziemlich leicht, in Wasser sehr wenig löslich. Es erschien deshalb wahrscheinlich, dass die beim Verkochen des Alkohols sich abscheidenden harzigen Massen auch Hydrastin enthielten. Das ist in der That der Fall, und dieses Hydrastin kommt beim Arbeiten nach Rusting nicht mit zur Wägung. Der dadurch entstehende Fehler kann 2 % und mehr betragen. Das gesammte freie Hydrastin wird aber bei der Entfernung des Weingeistes und des Harzes aus dem Fluidextract nicht ausgeschieden, der grösste Theil wird durch nicht näher bekannte, im Hydrastisfluidextract vorhandene Körper in Lösung gehalten. Diese Körper gehen theilweise auch aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit dem Hydrastin in das Aether-Petroläthergemisch über und tragen mit dazu bei, dass sich nicht das gesammte Alkaloïd nach dem Verdunsten des Aethers in Krystallform ausscheidet. Bei der Untersuchung der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit durch Abdunsten und weitere Behandlung des Rückstandes nach dem von Linde[1]) angegebenen Verfahren fand Verf. den Hydrastingehalt der verwendeten Aethermischung zu 0,1 % angenommen, rund 20 % Hydrastin. Bei Untersuchung einer reinen Hydrastinlösung nach dem Verfahren von Rusting blieb ein verhältnissmässig viel geringerer Rückstand beim Verdunsten der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit. Rusting hält das in Lösung bleibende Alkaloïd für Canadin und stützt sich darauf, dass 1. Hydrastin nicht, wohl aber Canadin durch Petroläther ausgeschüttelt werden könne, dass 2. aus den eingeengten Petrolätherresten nach längerem Stehen sich keine Hydrastinabscheidungen ergaben. Ersteres ist nach obigem nicht richtig; letzteres erscheint schon deshalb unwahrscheinlich, weil Canadin in nur ganz unwesentlicher Menge im Hydrastisrhizom vorkommt. — Linde schlägt ferner vor, nicht im Medicinglase, sondern im Mischcylinder die Ausschüttelung vornehmen zu lassen, um sich davon überzeugen zu können, ob die Aetherschicht nach dem Umschütteln wirklich 50 cc beträgt oder nicht. Den Zusatz von Traganth hält L. für überflüssig. Das Einfachste ist offenbar, 40 cc der Aethermischung mit einer beliebig grossen Pipette abzunehmen, so dass also 10 cc im Mischcylinder bleiben, und die Pipette mit etwas Aether nachzuspülen. Die Menge des Hydrastins, welche nach dem Rusting'schen Verfahren sich der Bestimmung entzieht, schätzt Verf. auf mindestens 10 %.

Ueber die Bestimmung von Hydrastin im Extractum Hydrastis fluidum; von N. Rusting[2]). Im Anschluss an seine früheren Arbeiten über diesen Gegenstand empfiehlt Verf. auf Anregung von Smeets, bei der Auflösung des Extractes in Wasser etwas Salzsäure zuzusetzen. Ferner macht er darauf aufmerksam, stets, besonders bei sehr concentrierten Präparaten, eine möglichst ge-

1) Apoth. Ztg. 1895, 589.
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol. April 1899.

ringe Menge Extract, etwa 5 g in Arbeit zu nehmen und die ätherische Lösung des Hydrastins recht schnell in das Kölbchen abzugiessen, weil das Auskrystallisiren des Alkaloïds schon binnen einer halben Stunde beginnt. Ist in der Ausschüttelflüssigkeit viel Hydrastin gelöst, ist sie also sehr concentrirt, so setzen sich nach dem Schütteln mit Traganth (um die Lösung wasserfrei zu machen und eine Lösung des Alkaloïds zu verhindern) an den Glaswänden sehr feine Krystalle ab, wodurch ein Verlust unvermeidlich wird. Die Anwesenheit von freiem (reinem) Hydrastin im Extractum Hydrastis giebt er nicht zu. Weiterhin hält er Linde gegenüber seine Traganthmethode aufrecht.

Extractum Hydrastis fluidum. Um die Abscheidung von Hydrastin zu verhindern, setzten Wefers-Bettink und v. Selms[1]) dem Extracte Essig-, Salz-, Citronen- und Weinsteinsäure zu, unter der Annahme, dass 0,5 % ungebundenes Hydrastin im Extracte vorhanden ist. Zweckentsprechend erwies sich nur die Weinsteinsäure — 0,1 bis 0,2 g auf 100 g Extract.

Extractum Hydrastis canadensis. Die Firma Parke, Davis & Co. in Detroit bringt, wie G. & R. Fritz in Wien mittheilen, neben einem mit Alkohol bereiteten Fluidextract aus Hydrastis canadensis, welches sich mit Wasser natürlich nicht klar mischen lässt, ein mit einer wässerigen Flüssigkeit bereitetes Hydrastis-Fluidextract in den Handel, dem nur zur Erhöhung der Haltbarkeit nachträglich 8 % Alkohol zugesetzt worden sind. Dieses Präparat ist mit wässeriger Flüssigkeit klar mischbar. Es empfiehlt sich je nach der Natur der mit dem Hydrastis-Fluidextracte zu mischenden Stoffe das alkoholische oder wässerige Präparat zu verwenden; das wässerige wird übrigens auch mit alkoholischen Flüssigkeiten meistens klar mischbar sein.

Darstellung von Ipecacuanha-Fluidextract. Um ein Extract zu erhalten, welches mit wässerigen oder schwach alkoholischen Flüssigkeiten klar mischbar ist, giebt Bird[2]) folgendes Verfahren an: 1000 cc Fluidextract mischt man mit 1000 cc destill. Wasser, lässt 24 Stunden an einen kühlen Orte stehen, filtrirt, wäscht den Filterrückstand bis zur Farblosigkeit mit Wasser aus und hält die Waschwässer getrennt. Das Filtrat wird mit Essigsäure schwach angesäuert, dann werden aus dem Wasserbade 250 cc abdestillirt, das Destillat bei Seite gestellt und solange, als noch Alkohol übergeht, weiter destillirt. Den Rückstand dampft man in einer Schale auf 420 cc ein, giesst die abgekühlte Flüssigkeit vom obigen, harzigen Bodensatz klar ab, mischt sie mit dem ersten Destillat, spült den Schaleninhalt mit den vorher erhaltenen Filter-Waschwässern zu der Flüssigkeit, filtrirt nöthigenfalls und dampft auf 1000 cc ab". Ein Fluidextract von gleicher Eigenschaft konnte Verf. gewinnen, wenn das Ipecacuanhawurzelpulver mit 0,1 Theile gepulverten Aetzkalkes gemischt und mit 90 %igen

1) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. etc. 1899.
2) d. Pharm. Ztg. 1899, 573.

Alkohol percolirt wurde. Nach diesem Verfahren dürfte aber der Alkaloïdgehalt des Extractes Einbusse erleiden, da, wie Naylor und Bryant gefunden haben, das Emetin zwar unangegriffen bleibt, das Cephaëlin aber durch Kalkpulver zersetzt wird.

Extractum Ipecacuanhae liquidum (Ph. Brit.); von Farr und Wright ist die Alkaloïdbestimmung, wie sie die neue britische Pharmacopöe vorschreibt, abgeändert bez. vereinfacht worden: Man verdampft 5 cc Extract nach Zusatz von 10 Tropfen verd. Schwefelsäure und 5 cc Wasser in einem Porcellanschälchen bis auf 3 cc, giesst den Rückstand in einen Scheidetrichter, spült das Schälchen mit 10 Tropfen Wasser und mit 15 cc Chloroform nach, setzt einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, schüttelt gut um, lässt nach dem Absetzen die Chloroformlösung ablaufen und schüttelt noch zweimal mit je 5 cc Chloroform aus. Man entfernt aus den vereinigten Auszügen durch dreimaliges Ausschütteln mit je 10 cc 1 %iger Schwefelsäure die Alkaloïde, schüttelt letztere mit ammoniakalischem Chloroform wieder aus, verdunstet das Lösungsmittel und wägt. Dann löst man den Alkaloïdrückstand in einem Ueberschusse von $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und titrirt letzteren mit $^1/_{20}$-Normal-Natronlauge (Cochenille als Indicator) zurück. Durch Wägung wie durch Titrirung des Alkaloïdrückstandes aus verschiedenen Fluidextracten erhielten die Verff. folgende procentische Alkaloïdwerthe: 2,20 bez. 2,02, 1,90 bez. 1,78, 2,04 bez. 1,82, 2,06 bez. 1,73; die Titration ergiebt jedenfalls die genaueren Werthe. Für Revisionszwecke geben die Verff. ein abgekürztes Verfahren an, welches in einer halben Stunde ausführbar sein soll und nach welchem nur 2 cc Extract angesäuert, abgedunstet, mit Chloroform extrahirt und hierauf der Verdampfungsrückstand wie oben titrirt wird. Die zu titrirende Lösung ist durch Spuren Harz und Fett etwas getrübt, weshalb sie zuvor reichlich mit destillirtem Wasser verdünnt werden muss. Die erhaltenen Werthe sind im Vergleiche zu den obigen fast dieselben: 1,94, 1,74, 1,80, 1,72. Die Wilson-Methode hat nach Verff. fast die gleichen Fehler an sich, wie die Methode der britischen Pharmacopöe. Auf der Brit. Pharm. Conf. berichteten Naylor und Bryant[1]) ebenfalls über Alkaloïdbestimmungen im Ipecacuanha-Fluidextract, und zwar arbeiteten sie nach einer Kalk- und einer Kieselguhrmethode, von welchen aber die erstere ungenau, die andere zu zeitraubend war. Die Verff. empfehlen hingegen folgende Methode: 10 cc Extract werden in einer Schale auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, der Rückstand in eine 50 cc Flasche gebracht, die Schale mit einer Mischung aus 2 cc verdünnter Schwefelsäure und 30 cc Wasser nachgespült, die Lösung in ein 50 cc-Kölbchen filtrirt und das Filter mit Wasser bis zur Marke nachgewaschen. Von dem Filtrate werden 25 cc (= 5 cc Extract) im Scheidetrichter zweimal mit je 10 cc Chloroform ausgeschüttelt, dann die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht und nochmals mit je 10 cc

---

1) d. Pharm. Ztg. 1899, 578.

Chloroform dreimal ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand der vereinigten Chloroformausschüttelungen wird gewogen und mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure titrirt; 1 cc der letzteren = 0,0241 g des Alkaloïdgemisches. Der Alkaloïdgehalt betrug gewogen 2,200 g, titrirt 1,978 g in 100 cc Fluidextract.

Prüfung von Extractum Ipecacuanh. liquid.; von F. H. Alcock[1]). 5 cc Ipecacuanha-Extract werden mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure und 10 cc Aether zusammengeschüttelt. Nach einigem Stehen wird die Aetherschicht abgehebert und der Rückstand noch einmal mit 5 cc Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wäscht man mit wenig Wasser und fügt dieses Wasser der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit zu. Durch Verdampfen des Aethers erhält man die in dem Extract enthaltenen Fettstoffe. Alkaloïd ist in der ätherischen Lösung nicht vorhanden. Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit bringt man in einen Scheidetrichter, setzt 7,5 cc einer Aether-Chloroformmischung (1 Vol. Aether, 2 Vol. Chloroform) hinzu, macht mit Ammoniak alkalisch, schüttelt gut um und erwärmt auf ungefähr 50° C. Nach Trennung der Schichten lässt man die Chloroformlösung ablaufen, schüttelt den Rückstand wiederholt mit Aether-Chloroformmischung aus und verdampft nach vollständiger Erschöpfung die Alkaloïdlösung in einer tarirten Schale. Zuweilen treten in der Alkaloïdlösung kleine Mengen von braunen Flocken auf. Dieselben lassen sich durch Filtriren über wenig Watte und Nachwaschen mit Aether-Chloroform leicht entfernen.

Extractum Lini wird von Apotheker Mahl[2]) in Czernowitz die in ein trocknes Extract verwandelte, schleimig-bittere Abkochung von Leinsamen genannt, welches gegen Diabetes mellitus gebraucht wird.

Zur Prüfung von Succus Liquiritiae; von C. Glücksmann[3]). Zur Bestimmung der im Succus Liquiritiae vorhandenen wasserunlöslichen Substanz schlägt Verf. folgendes Verfahren vor: 10 g Succus werden grob gestossen und mit etwa 50 cc Wasser von 50° C. in einem Becherglase unter häufigem Umrühren bis zum völligen Zerfallen des Succus stehen gelassen. Die klare Flüssigkeit giesst man schliesslich in ein 200 cc-Kölbchen ab, bringt auf den Rückstand abermals 50 cc Wasser, lässt unter Umrühren stehen, giesst ab etc. Der letzte Aufguss ist dann kaum noch erheblich gefärbt. Nach seiner Ueberführung in das Messkölbchen schüttelt man um, füllt zur Marke auf und lässt 24 Stunden stehen. 50 cc werden alsdann abpipettirt, filtrirt, auf dem Wasserbade eingedampft und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält so die wasserlöslichen Bestandtheile aus 2,5 g Succus. Den unlöslichen Rückstand im Becherglase untersucht man auf Stärke etc.

---

1) Pharm. Journ. 1899. 2) Zeitschr. d. Allg. Oesterr. Apoth.-Ver. 1899, 215. 3) ebenda 342.

Zur Glycyrrhizinbestimmung in Succus Liquiritiae; von B. Hafner[1]). Verf. hatte sich die Aufgabe gestellt, eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung der Glycyrrhizinsäure in Succus Liquiritiae auszuarbeiten. Die umfangreiche Arbeit führte zu folgenden Ergebnissen. 1. Die bisher üblichen Methoden zur Bestimmung des Glycyrrhizingehaltes in Succus Liquiritiae gaben deshalb kein zuverlässiges Resultat, weil der Succus wahrscheinlich nicht vollständig aufgeschlossen wird, weil ferner die zur Wägung gebrachte Glycyrrhizinsäure nicht den hinreichenden Reinheitsgrad besitzt und weil endlich die zum Auswaschen der gefällten Glycyrrhizinsäure nothwendige Wassermenge Verluste zur Folge hat, da die Säure in Wasser löslich ist. 2. Der Glycyrrhizingehalt in Succus Liquiritiae lässt sich folgendermaassen bestimmen. 10 g grob gepulverten Succus werden in einem trockenen Erlenmeyerkolben mit ca. 200 cc 95 % Alkohols übergossen, hierauf mit etwa 25 cc Normalschwefelsäure versetzt und einige Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Schwache Erwärmung der Mischung auf dem Wasserbade beschleunigt die Extraction wesentlich. Man filtrirt von dem unlöslichen Rückstande ab und wäscht so lange mit starkem Alkohol nach, als das Filtrat noch gefärbt erscheint. Das alkoholische Filtrat wird hierauf mit etwa 100 cc Wasser und der nöthigen Menge Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und die Mischung auf dem Wasserbade bis zum vollständigen Verjagen des Alkohols abgedampft. Der Rückstand ist, wenn erforderlich, mit Wasser auf etwa 100 cc zu bringen. Sollte die Lösung nicht klar sein, so fügt man einige cc Ammoniak hinzu und filtrirt. Das Filtrat wird unter beständigem Umrühren mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf bei hinreichendem Schwefelsäurezusatz die ganze Glycyrrhizinsäure ausgefällt wird. Nach einstündigem Absitzenlassen filtrirt man vom Niederschlage ab und wäscht mit stark verdünnter Schwefelsäure (2—3 %) so lange aus, bis das Ablaufende farblos ist. Das gut abgetropfte Filter wird im Vacuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur soweit als möglich getrocknet, hierauf in einem Becherglase auf dem Wasserbade mit Aceton erschöpft, der Acetonauszug abfiltrirt und die ganze Procedur 2—3 mal wiederholt, bis der Acetonauszug farblos wird. Die gesammelten Acetonauszüge werden in einem möglichst hohen Becherglase unter Zusatz von überschüssigem, in Wasser aufgeschlemmten präcipitirten Baryumcarbonat auf dem Wasserbade vorsichtig (siedet häufig stürmisch) von Aceton befreit. Auf den Rückstand giebt man allmählich 200 cc heissen destillirten Wassers unter beständigem Umrühren und erhitzt so lange auf dem Wasserbade, bis sich der unlösliche Rückstand abgesetzt und die darüberstehende Flüssigkeit geklärt hat. Die Lösung des glycyrrhizinsauren Baryums giesst man nach dem Erkalten vorsichtig vom Rück-

1) Zeitschr. d. österr. A.-V. 1899, S. 542 ff.

stande in einen 500 cc Messkolben, erschöpft den Rückstand noch zweimal mit heissem Wasser, füllt schliesslich bis 500 cc auf und lässt vom etwa mitgerissenen Baryumkarbonat absetzen. 100 cc des nöthigenfalls durch ein kleines Filter gegebenen (Nachwaschung!) Auszuges enthalten die in 2 g Succus vorhanden gewesene Glycyrrhizinsäure als Baryumsalz, dessen Gewicht nach dem Abdampfen und Trocknen bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz zu ermitteln ist. Multiplicirt man die gefundene Menge mit 0,8153 oder 0,8308, so erhält man das Gewicht der äquivalenten Menge Glycyrrhizinsäure, resp. des primären glycyrrhizinsauren Ammons. 3. Wird ein bestimmtes Gewicht des so gewonnenen Baryumsalzes mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel abgeraucht, getrocknet und geglüht, so erhält man durch Multiplication der gefundenen Menge Baryumsulfats mit 0,5882 das vorhanden gewesene Baryum. Dieses beträgt für chemisch reines glycyrrhizinsaures Baryum 18,76 %.

Ergotin Fromme. Die bei Prüfung der Mutterkorn-Sorten des Handels gewonnenen Resultate gaben der Firma Caesar & Loretz in Halle a. S. Veranlassung, G. Fromme mit einer eingehenden Prüfung der aus dem Mutterkorn hergestellten, ärztlicherseits in Betracht kommenden Präparate zu betrauen. Dabei ergaben sich für diese zum Theil noch ungünstigere Verhältnisse als es bei der Droge selbst der Fall war und besitzen speciell die meisten officinellen Pharmakopöe-Präparate einen so geringen Gehalt an Cornutin, dass diese Präparate kaum einen Anspruch auf wirkliche Zuverlässigkeit hinsichtlich ihrer Wirksamkeit erheben können. Vermittelst der Keller'schen Cornutin-Reaction, welche es ermöglicht, den Cornutin-Gehalt eines Mutterkorn-Präparates durch eine in die Augen springende Farbenerscheinung rasch und sicher nachzuweisen, ist eine wirkliche Prüfung der Mutterkorn-Extracte ebenfalls möglich geworden, und das Resultat, welches sich dabei ergiebt, zeigt zur Evidenz, dass es nothwendig ist, die seither eingeschlagenen Wege bei Bereitung des Mutterkorn-Extractes zu verlassen, wenn dem Arzte ein sicher und zuverlässig wirkendes Extract geboten werden soll. Ein rationell bereitetes Extract soll nach Keller in der Hauptsache nur die Alkaloïde des Mutterkorns, und zwar in ihrer ganzen Menge enthalten, dagegen möglichst wenig der indifferenten, unorganischen Salze, der einen unangenehmen Ballast bildenden Farbstoffe und keine Spur der die arzneiliche Wirkung ungünstig beeinflussenden, giftigen Stoffe, wie Sphacelinsäure und Ergotinsäure. Die von Fromme vorgenommene weitere eingehende Bearbeitung dieses Gebietes hat denselben zur Herstellung eines Normal-Mutterkorn-Präparates hingeführt, welches von Caesar & Loretz als „Ergotin Fromme" immer gleichmässig in seiner Zusammensetzung und seinem Gehalt in Originalflaschen à ca. 20 g in den Handel gebracht wird. Es ist nach seinem nachstehend geschilderten Verhalten gegenüber der Keller'schen Cornutin-Reaction das gegenwärtig gehaltreichste Mutterkorn-Präparat des Handels: 0,5 und

0,4 cc Ergotin Fr nach der Keller'schen Methode behandelt, geben intensive Violettfärbung: 0,3 und 0,2 cc dieselbe in entsprechender Abstufung; 0,1 cc (entsprechend 0,5 g Secalis cornuti) giebt eine noch deutlich erkennbare violette Zone, genau so, wie 4 cc eines Infus. Secalis cornuti 1 : 5 (entsprechend 0,8 g Droge), wogegen erst 2 cc Extr. fluid. Secal. corn. Pharm. germ. (entsprechend 2 g Droge) und 0,5 g Extr. spiss. Secal. corn. Pharm. germ. (entsprechend ca. 3—3,5 Droge) eine mehr oder weniger violett gefärbte Zone zeigen. 1 Theil Ergotin Fromme entspricht 5 Theilen Droge; die Dosis ist 0,1—0,4 g bei subcutanen Injectionen. Als Ersatz des Infusum Secalis sowie zur Bereitung von Pillen sind folgende Formeln empfohlen: 2,5 g Ergotin Fromme, 200 g Aqua Cinnam. (Dosis 1 Esslöffel à ca. 15 g). — 2,5 g Ergotin Fromme, 20 g Sir. Cinnam., Aqua dest. q. s. ad 200,0. — 5 g Ergotin Fromme, Rad. Althaeae s. Liquirit. q. s. u. f. pil. 100 (Dosis 1—4 Pillen). — Die einmalige Gabe von 0,4 g und die Tagesgabe von 1,5 g ist als Maximal-Dosis zu betrachten.

Liquores.

Liquor Kalii arsenicosi. Wie schon mehrfach von anderer Seite empfohlen worden ist, der Fowler'schen Lösung anstatt eines aromatischen Spiritus nur Alkohol als Conservirungsmittel zuzusetzen, so geschieht dies auch von H. Benyschek[1]), welcher auf Grund jahrelanger Versuche die Verminderung des Arsengehaltes der Lösung den ätherischen Oelen im aromatischen Spiritus zuschreibt. Eine Fowlersche Lösung mit 5 bezw. 10 % absolutem Alkohol versetzt, blieb selbst nach 18 Monaten klar, ohne einen Bodensatz zu bilden, oder einen merklichen Arsenverlust zu erleiden.

Olea.

Bestimmung von freiem Phosphor in Oelen und Fetten. Versetzt man ein mit etwa dem 20fachen Volum Aceton verdünntes, phosphorhaltiges Oel (süsses Mandelöl oder Leberthran) mit $AgNO_3$ in concentrirter Lösung, so entsteht ein sehr feiner, schwarzer Niederschlag, der sich rasch in der ganzen Flüssigkeit vertheilt, diese ebenfalls schwarz färbend. Die Menge des Niederschlages steht natürlich, gleiche Versuchsbedingungen vorausgesetzt, in directem Verhältniss zur Menge des im Oel enthaltenen Phosphors. E. Louise gründet hierauf eine (freilich nicht grade sehr genaue) Methode zur Beurtheilung phosphorhaltiger Oele und Fette. Zur Ausführung der Bestimmung braucht man zwei Silbernitratlösungen, eine 10 %ige und eine 1 %ige. Eine bestimmte Menge, etwa 5 g, des Oeles wird in einem graduirten 100 cc-Cylinder abgewogen, mit Aceton zu 100 cc verdünnt und in 10 Probe-

1) Pharm. Post 1899, 65.



röhrchen gleichmässig (zu je 10 cc) vertheilt. Man giebt nun in das erste Röhrchen einen Tropfen der 10 %igen Silberlösung, filtrirt den schwarzen Niederschlag ab und fügt zum klaren Filtrat von Neuem einen Tropfen der gleichen Lösung hinzu. Entsteht wiederum ein Niederschlag, so giebt man in das zweite Röhrchen sofort zwei Tropfen der 10 %igen Silberlösung, prüft das Filtrat durch einen weiteren Tropfen und fährt auf diese Weise fort, bis keine Reaction mehr eintritt. Die genaue Grenze wird dann durch die 1 %ige Silberlösung eingestellt und aus der Anzahl der Tropfen die Phosphormenge berechnet, nachdem der Titer der Silberlösungen vorher durch ein Oel vom bekanntem Phosphorgehalt ermittelt ist [1]).

Jodeisen-Leberthran ist irrationell. F. Rolla [2]) macht darauf aufmerksam, dass Oleïn- und Margarin-Säure, wesentliche Bestandtheile des Leberthrans, mit Erdbasen und Oxyden der Schwermetalle unlösliche Verbindungen bilden, und dass Eisenjodür unverträglich mit den gedachten Säuren ist. Leicht in Wasser löslich, ist es in Leberthran unlöslich und scheidet sich oxydirt unlöslich aus. Eine darauf hinzielende Untersuchung künstlichen Eisenthrans bestätigte Rolla's Annahme vollauf.

Pastilli. Trochisci.

Practische Vorschriften zur Darstellung von Tabletten der verschiedenen Art wurden durch G. Weinedel [3]) veröffentlicht. Dieselben bieten den Vortheil, dass sie für die einfachste Konstruction der käuflichen Tablettenmaschinen eingerichtet sind und Jedermann nach ihnen ex tempore eine kleinere oder grössere Anzahl von Tabletten anfertigen kann.

Die *Darstellung von Santoninzeltchen* wurde von Fr. Burghardt [4]) ausführlich beschrieben.

Neue *Tablettenmaschinen* wurden von verschiedener Seite in den Handel gebracht, so von der Firma Kahnemann und Krause [5]) in Wien, von der Firma H. C. Steinmüller [5]) in Dresden-N, von Hans Schröder [6]) in Köln und von Hugo Keyl [7]) in Dresden.

Darstellung von Karbolsäuretabletten. D. R.-P. No. 101393 von Dr. Kade's Oranienapotheke, Dr. F. Lutze in Berlin. Verfährt man bei der Darstellung eines aus Karbolsäure und Borsäure bestehenden Präparates in der Weise, dass man in die geschmolzene Borsäure Karbolsäure einträgt, so erleidet man in Folge der hohen, beim Schmelzen der Borsäure entstehenden Temperatur bedeutende Verluste an Karbolsäure und zwar bis 25 %. Man arbeitet desshalb technisch vortheilhafter so, dass

---

1) Compt. rend. 129, 394; d. Chem. Centralbl. 1899, II. 594.
2) Bollettin chimico farm. 1899, S. 8. 3) Pharm. Ztg. 1899, No. 50.
4) ebenda 133. 5) Apoth.-Ztg. 1899 (Abbildg.). 6) Pharm. Ztg. 1899 (Abbildg.). 7) Pharm. Centralh. 1899, 131 (Abbildg.).

man geschmolzene Borsäure nach ihrer Abkühlung oder auch Borsäureanhydrid in gepulvertem Zustande mit geschmolzener Karbolsäure vermischt. Auf diesem Wege erhält man ein nicht zerfliessliches Karbolsäureborsäurepräparat, aus welchem gegen die Einwirkung der atmosphärischen Luft widerstandsfähige Tabletten hergestellt werden können.

Bestimmnng des Santonins in Santoninpastillen. Aus den mit Zuckerschaum hergestellten gepulverten Zeltchen lässt sich das Santonin genügend rein mittelst Chloroform extrahiren, während J. Katz [1]) für Santoninchocoladepastillen das nachstehende Santoninbestimmungsverfahren angiebt: „Man kocht drei bis vier der betreffenden, einzeln genau gewogenen Pastillen mit 5 g Barythydrat und 100 cc Wasser eine Viertelstunde am Rückflusskühler und sättigt die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Kohlensäure. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und dampft das bräunliche Filtrat auf ca. 10 cc ein. Nach dem Zersetzen der Flüssigkeit in der Wärme mit 10 cc verdünnter Salzsäure lässt sich das Santonin durch dreimaliges Ausschütteln mit Chloroform in nahezu vollkommener Reinheit gewinnen, so dass man die Chloroformlösung nur einzudampfen und die letzten Reste des Chloroforms unter Zusatz von wenigen cc Aether (Alkohol ist hier nicht zu empfehlen) wegzukochen braucht, um nahezu weisse Santoninkrystalle zu erhalten, die einfach gewogen werden. Sollte dennoch vielleicht durch nicht ganz klares Filtriren der Baryumsantoninatlösung eine Verunreinigung mit Spuren Fettsäuren stattgefunden haben, so kann man die Santoninkryställchen hiervon durch einmaliges Aufkochen mit 10 bis 20 cc Petroläther und nachfolgendes Filtriren nach dem Erkalten befreien, da Santonin in kaltem Petroläther fast unlöslich ist". Die Brauchbarkeit der Methode ist durch Beleganalysen erhärtet.

Sublimatpapier als Ersatz für Sublimatpastillen. Von Apotheker Paul Stern in Breslau wird seit einiger Zeit als Ersatz für Sublimatpastillen ein Sublimatpapier hergestellt und in den Handel gebracht, das allgemeine Beachtung verdient. Die Gefahren der Sublimatpastillen sind hinlänglich bekannt. Trotzdem erfreuen sie sich einer anscheinend noch steigenden Verwendung, weil die Bequemlichkeit ihres Gebrauchs die mit ihrer Verbreitung und Aufbewahrung verbundenen Gefahren vergessen lässt. Man wird ohne weiteres zugeben können, dass das Stern'sche Sublimatpapier (ein ähnliches Präparat wird in Frankreich schon seit längerer Zeit angewandt) die gleiche Bequemlichkeit wie die Pastillen bietet, ohne im gleichen Maasse gefährlich zu sein. Das Sublimatpapier besteht aus Filtrirpapierblättchen, 4 cm breit, 10 cm lang, welche in besonderer Weise präparirt und mit 1 g Sublimat, 0,2 g Kochsalz, sowie etwas rothem Farbstoff imprägnirt sind. Vorzüge den Pastillen gegenüber sind: 1. Leichte Löslichkeit, infolge der grossen Berührungsfläche, welche das Papier

1) Archiv d. Pharm. 1899, 245.



dem Wasser bietet. 2. Verwechselungen mit Bonbons sind ausgeschlossen. 3. Bequeme Handhabung. Benöthigt der Arzt nur 1/4 oder 1/2 g Sublimat, so braucht er sich nur 1/4 oder 1/2 Blättchen Sublimatpapier abzureissen. 4. Praktische Verpackung in Pergamentpapier-Couverts, welche dem Arzt das Mitführen von Sublimat im Besteck resp. Brieftasche ermöglicht. 5. Gute Haltbarkeit u. s. w. Das Papier ist mit der Signatur bedruckt, je 10 Blättchen sind in einer signirten Pergamentpapierkapsel, das eine weitere Pergamentpapierumhüllung hat. Je 10 Couverts sind in einem vorschriftsmässigen Karton verpackt. Es sind somit alle Vorsichtsmaassregeln angewandt, um Verwechselungen vorzubeugen [1]).

Sapones.

Einfache Darstellung medicinischer Seifen. Als Grundlage für eine grosse Anzahl gebräuchlicher medicinischer Seifen lässt sich nach Voiry eine reine Kokosölseife benutzen, die man auf folgende Weise erhält. Man kocht 900 g Kokosnussöl mit 600 g Natronlauge (10° Bé = 7 %), indem man nach und nach das Oel in die kochende Lauge einträgt, ohne dass das Kochen unterbrochen wird. Wenn das Ganze das Aussehen eines gleichmässigen Crêmes erlangt hat, fügt man noch zu 375 g Natronlauge (20° Bé = 14 %) und kocht, bis die Masse dick wird. Erstarrt eine Probe, wenn man sie auf einen kalten Gegenstand tröpfelt, so stellt man die Heizung ab. Man fügt dann etwa 500 cc destillirtes Wasser zu, bringt wieder zum Kochen und salzt die Masse durch Eintragen von 375 g Seesalz aus. Die sich abscheidende Seife lässt man erkalten, trennt sie von der Unterlauge und wäscht sie erst zwei Mal mit 20 %iger Salzlösung und dann schnell einmal mit kaltem destillirten Wasser. Schliesslich lässt man auf einem Haarsieb abtropfen und presst das noch anhaftende Wasser ab. Die so erhaltene Seife bildet nun eine Paste, die noch bei mässiger Wärme getrocknet werden muss, damit ihr bequem die Arzneistoffe beigemischt werden können. Ist dies geschehen, so presst man die fertige Seife in Stücke und trocknet diese langsam bei 30—35°. Borseife: Reine Borsäure lässt sich einer Seife nicht zusetzen, da durch dieselbe die neutrale Seife unter Abspaltung von Fettsäuren zersetzt werden würde. Das lässt sich zwar durch Anwendung einer alkalischen Grundseife vermeiden, doch erreicht man dasselbe, wenn an Stelle der Borsäure Borax verarbeitet wird. Man mischt 10 % Borax zu der neutralen Kokosseife, theilt in Portionen zu 100 g und presst dieselben. Karbolseife: 50 Th. krystallisirte Karbolsäure werden in 25 Th. 90 %igem Spiritus gelöst und der Lösung nach und nach 950 Th. Seife zugefügt. Sublimatseife: 5 Th. Sublimat werden in 30 Th. Alkohol gelöst, filtrirt und die Lösung mit 995 Th. Seife verarbeitet.

1) Apoth.-Ztg. 1899, 127.

Theerseife. 100 Th. Theer werden in einem Mörser nach und nach mit 900 Th. Seife vermischt und dann gepresst. Ichthyolseife wird wie Theerseife dargestellt, Naphtolseife und Schwefelseife wie Boraxseife[1]).

Werthbestimmung medicinischer Seifen. C. Beyer[2]) unterzieht die in der Literatur angegebenen Methoden zur Werthbestimmung medicinischer Seifen (Phenol, Sublimat und Schwefel) einer kritischen Betrachtung.

Nach den von ihm angestellten Versuchen hält er für die *Phenol-Bestimmung* die Methode von Fresenius-Makin[3]) für die empfehlenswertheste, da sie die genauesten Resultate lieferte. Die Methode ist folgende: Die mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzte Seife wird eine Stunde lang im Wasserdampfstrom destillirt, zum Destillat Bromlauge nebst 5 cc Salzsäure und nach halbstündigem Stehen Jodkaliumlösung (1,25 g in 10 cc Wasser) zugesetzt, worauf das ausgeschiedene Jod zurücktitrirt wird. Beyer bestätigte die Angaben von Fresenius und Makin, dass die Phenolbestimmung sich etwas zu hoch gestaltet, da Brom zum Theil von den Fettsäuren, die mit in's Destillat übergehen, gebunden wird.

Zur *Sublimatbestimmung* empfiehlt Verfasser die Methoden von E. Geissler[4]) und von O. Kaspar und E. Geissler[5]). Da in beiden Methoden in der gelösten Seife die Fettsäuren mittelst Säuren abgeschieden werden, so empfiehlt Verfasser die Seife längere Zeit nach Zusatz der Säure zu kochen und eventuell die abgeschiedenen Fettsäuren wiederholt mit Säure auszuziehen, damit alles Sublimat in Lösung geht. Für die *Schwefelbestimmung* hat Verf. die von Stephan[6]) angegebene Methode etwas modificirt. Er trägt 0,5 g Seife, die er mit Soda und Salpeter verrieben hatte, in Soda-Salpeterschmelze ein, löst dieselbe nach dem Erkalten in Wasser, dampft nach Zusatz von Salzsäure zur Trockene, zerreibt den Rückstand zum feinen Pulver, löst ihn in Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt, und fällt aus der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit mit Chlorbaryum den zur Schwefelsäure oxydirten Schwefel aus. Ist der Schwefel als präcipitirter oder sublimirter in der Seife vorhanden, so kann man ihn einfach durch Lösen der Seife in Wasser abscheiden und nach dem Trocknen wägen.

Zur *Prüfung der Seifen auf Harz* theilte Offer[7]) eine früher schon von Twitchel empfohlene Prüfungsmethode mit. Um das Harz in einer Seife qualitativ nachzuweisen, bringt man einige sehr feine Spähne der Seife in ein trocknes Reagensglas, zerlegt mit 2—3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und übergiesst mit Essigsäureanhydrid. Eine auftretende violettrothe

---

1) Journ. d. Pharm. 1899, 223.
2) Apoth.-Ztg. 1899, 73.
3) Zeitschr. f. anal. Chem. 1890, 325.
4) Pharm. Centralh. 1896, 59.
5) Zeitschr. f. anal. Chem. 1897, 262.
6) Apoth.-Ztg. 1898, 895.
7) Seifenfabrikant 1899, 3.

Färbung, die bald wieder verschwindet, zeigt Harz an. Diese Reaction spielt sich in den abgeschiedenen Fettsäuren noch deutlicher ab. Man bringt eine kleine Probe der Fettsäuren in ein trocknes Reagensglas, löst die Fettsäuren in Essigsäureanhydrid und versetzt mit 2 Tropfen Schwefelsäure von der Dichte 1,53. Violettrothe Färbung zeigt wieder Harz an. Zur quantitativen Harzbestimmung werden 1—2 g des abgeschiedenen Fettsäureharzgemenges in einem Erlenmeyer'schen Kolben im zehnfachen Volumen Alkohol gelöst und 45 Minuten lang ein Strom von trocknem Salzsäuregas durchgeleitet, während der Kolben gekühlt wird. Hierauf lässt man ½ Stunde stehen, verdünnt mit dem fünffachen Volumen Wasser und kocht, bis die Lösung klar ist und die Esther der Fettsäuren oben schwimmen. Das Harz kann nun entweder gewichtsanalytisch oder maassanalytisch bestimmt werden. 1. Gewichtsanalytisch. Der Kolbeninhalt wird in einen Scheidetrichter gebracht und mit Petroläther durchgeschüttelt und die saure Lösung abgelassen. Hierauf wäscht man zunächst mit Wasser, dann wird mit einer Lösung von 5 g KOH in 5 cc Alkohol und 50 cc Wasser ausgeschüttelt. Dadurch wird das Harz verseift und die Seife bleibt in der wässerigen Lösung zurück, die sich vom Petroläther vollkommen trennt. Die Lösung der Harzseife wird abgezogen und die Petrolätherschicht zuerst mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser geschüttelt. Die wässerigen Auslaugungen werden vereinigt, mit Salzsäure zerlegt, die ausgeschiedenen Harzsäuren in Aether gelöst, der Aether abgedampft und der Rückstand bei 100° C. getrocknet und dann gewogen. — 2. Maassanalytisch. Der Kolbeninhalt wird im Scheidetrichter mit 75 cc Aether ausgeschüttelt, die saure Lösung abgelassen und die Aetherschicht bis zur neutralen Reaction ausgewaschen. Man setzt 50 cc Alkohol zu und titrirt mit ½-Normallauge unter Zugabe von Phenolphtaleïn als Indikator. Für die Berechnung nimmt man als Aequivalent für Harz 346.

Aetherseife für chirurgische Zwecke. Bekanntlich behandelt man vor manchen Operationen die betreffenden Hautstellen mit weicher Seife, um die äussersten Schichten derselben zu erweichen und späteren antiseptischen Flüssigkeiten leichter zugänglich zu machen. Darauf folgt vielfach eine Waschung mit Aether, durch welche die der Oberhaut noch anhaftenden Fetttheile vollends entfernt werden. Beide Operationen lassen sich nach E. White[1]) vereinigen, wenn man eine Aetherseifenlösung nach folgender Vorschrift anwendet: 36 cc käufliche Oelsäure werden mit 16 cc Alkohol (90 %) in einer Flasche gemischt und 7 cc Kalihydratlösung (1 + 1) zugegeben oder soviel, bis eine gegen Phenolphtaleïn neutrale Seifenlösung entstanden ist. Dann macht man mit 0,1 cc derselben Kalilauge alkalisch, lässt das Gemisch erkalten und füllt schliesslich mit Aether (0,720) zu 100 cc auf. Die fertige Lösung lässt man nun absetzen und giesst später von

1) Pharm. Journ. 1899, 1526 u. 1527.

einem etwa gebildeten Niederschlag klar ab. Die so gewonnene Lösung besteht dann rund aus Kaliumoleat 40 %, Wasser 4 %, Alkohol (90 %) 16 %, Aether 40 %. Lösungen von fertiger Seife in einem Alkoholäthergemisch oder in Aether eignen sich für die oben angedeuteten Zwecke nicht so gut, wie diese Lösung von ölsaurem Kalium. Man wendet dieselbe so an, dass die Haut erst damit befeuchtet wird; dann reibt man so lange, bis das Lösungsmittel verdunstet ist. Darauf befeuchtet man mit wenig Wasser, so dass ein dicker Schaum entsteht und bearbeitet nun die Haut durch Reiben, Kneten, Bürsten u. s. w. Wenn es gewünscht wird, kann die Seifenlösung auch mit 0,2—0,5 % Lavendelöl parfümirt werden. Eine zweite Vorschrift für Aetherseife nach A. Hocking lautet folgendermaassen: 30 cc käuflicher Oelsäure werden in einem Porzellanmörser mit einer concentrirten Kalilauge ($3\,KOH + 2\,H_2O$) behandelt, bis eine schmierseifenähnliche gleichmässige Masse entstanden ist. Dann fügt man nach und nach weitere Kalilauge bis zur Neutralisation zu, indem man hin und wieder eine Probe der Masse in Spiritus löst und mit Phenolphtaleïn prüft. Darauf fügt man dem ölsauren Alkali 10 cc Alkohol zu, giebt die Mischung in eine Flasche, welche 30 cc Aether (0,720) enthält, schüttelt gut durch und wiederholt das Schütteln von Zeit zu Zeit, bis vollkommene Lösung der Seife erzielt ist.

Darstellung von Benzin- und Terpentinölseifen. D. R.-P. No. 104626 für Schaaf. Das Verfahren zum Mischen von Seife mit Terpentinöl, Benzin u. dgl. besteht darin, dass diese flüchtigen Stoffe zuerst je nach dem Grade ihrer Verdampfungsfähigkeit durch gewöhnlichen oder überhitzten Wasserdampf oder auch durch kalte oder erhitzte Luft verdampft werden und in diesem dampfförmigen Zustande, der die feinste Vertheilung gewährleistet, der Seife in fertigem Zustande oder in einer geeigneten Herstellungsphase zugeführt werden.

Die Function der Borsäure in Seifen; von F. Carulla[1]). Antiseptische Seifen enthalten häufig freies Alkali, das in manchen Fällen auf der Haut lästige Reizerscheinungen hervorruft. Man hat sich daher bemüht, durch Hinzufügen von Borsäure (5 %) diesen Uebelstand zu vermeiden, von der Ansicht ausgehend, dass überschüssige Borsäure die antiseptische Wirkung der Seife nur noch erhöhen werde. Es ist aber leicht ersichtlich, dass ein solches Product durchaus nicht seinen Zweck erfüllt. Man kann nämlich leicht nachweisen, dass die Borsäure nicht in freiem Zustande, sondern an Natron gebunden, darin enthalten ist. Dafür ist eine äquivalente Menge Fettsäure in Freiheit gesetzt. Solche überfette Seifen sind aber bekanntlich schlechte Antiseptica. Bessere Dienste soll eine neuerdings auf den Markt gebrachte Seife leisten, die ausser den die Antisepsis bedingenden Sub-

1) Journ. soc. chem. ind. 1899, S. 347, durch Chem. Rev. 1899, S. 195

stanzen nur 1 % Borsäure enthält und bei der bakteriologischen Untersuchung eine gute Wirksamkeit zeigte.

Ueberfettete Leberthranseifen. Bei vorgeschrittenen Fällen von Lungentuberkulose empfiehlt Rohden[1]) Einreibungen mit Leberthranseife mit oder ohne Zusatz von Arzneimitteln. Er hat zu diesem Zwecke den Sapo kalinus mit sehr feinem Hanföl herstellen lassen und zugleich dadurch den intensiven Geruch herabsetzen können. Dem Sapo kalinus werden nun 20—40 % und mehr Leberthran (möglicht geruchloses feines Präparat) zugesetzt, manchesmal auch eine mehr oder weniger grosse Menge (10 bis 20 %) Lanolinglycerin hinzugefügt. Ein Zusatz von Medicamenten, wie Jodeisen, Perubalsam ist des öfteren vorgenommen. — Bei fortgesetzter Kur (und zwar wochen- event. monatelang) mit kleinen Pausen bessern sich nicht nur das Allgemeinbefinden, sondern auch die lokalen Erscheinungen. Die Einreibung braucht nur in leicht massirender Form zu geschehen, da die Seife ungemein rasch in die Haut dringt. Es wird von Tag zu Tag mit den einzelnen Körpertheilen abgewechselt, ähnlich der Schmierkur bei Syphilis.

Sirupi.

Ueber die Inversion des Rohrzuckers in officinellen Säften stellte F. W. Haussmann[2]) eingehendere Untersuchungen an. Die Bildung von reducirendem Zucker wurde zuerst im Jodwasserstoffsäuresaft der amerikanischen Pharmakopöe beobachtet. Durch weitere Untersuchungen wurde aber festgestellt, dass die Inversion auch bei anderen Säften, welche Mineralsäuren enthalten, eintritt. Die Untersuchung erstreckte sich weiter auf Säfte, welche beim Stehen eine Veränderung der Farbe erleiden unter Abscheidung von Niederschlägen. Zu letzteren gehören Sirupe, welche Calciumlactophosphat, Eisenphosphat, Chinin und Strychnin enthalten. Die Farbe dieser Säfte geht allmählich von schwach Gelb in ein dunkles Braun über. Die Annahme, dass bei dem Jodwasserstoffsäuresaft freies Jod die Ursache der Braunfärbung sei, trifft nicht zu. Der Verfasser fand in Präparaten, welche 6 Monate bis drei Jahr alt waren, niemals freies Jod. Die beobachteten Veränderungen erklärt der Verfasser in folgender Weise: Die freie Säure verwandelt den Rohrzucker in Glykose und Laevulose; letztere wird dann bei weiterer Einwirkung der Säure unter Bildung von Ameisensäure und Laevulinsäure zersetzt, wobei gleichzeitig sog. „Huminsubstanzen" entstehen. Die Temperatur bezw. die Jahreszeit übt einen wesentlichen Einfluss auf die geschilderten Veränderungen aus. Die invertirten Säfte scheiden nach und nach Traubenzucker ab, zumal im Winter. Durch die Inversion wird auch die Verminderung der Süssigkeit

1) Therap. Monatsh. 1899, No. 11.
2) Amer. Journal of Pharmacy 1898, 585.

der Säfte erklärt. Die Säfte, welche organische Säuren enthalten, unterliegen ebenfalls der Inversion, wenn auch in geringerem Grade als diejenigen mit Mineralsäuren. Die Einzelheiten der Untersuchungen werden vom Verfasser ausführlich beschrieben. Zum Schluss weist er darauf hin, dass diese Untersuchungen unter Umständen mit der Frage nach dem Einflusse, welchen die organischen Säuren auf die Bildung der Glykose in den Pflanzen ausüben, in Beziehung zu setzen sei.

Acetylenentwickelung im Sirupus Balsami tolutani. Wird dieser Sirup mit unreinem Zucker bereitet und nicht filtrirt, so kann es leicht geschehen, dass bei mässiger Wärme, wie Ed. Crouzel[1]) oftmals beobachtete, ein Geruch nach Leuchtgas oder Acetylen sich entwickelt. Als Quelle dieser Erscheinung nimmt Verfasser die Zimmtsäure ($C_9H_8O_2$) an, welche wahrscheinlich durch Mikroorganismen in Kohlensäure und Acetylen gespalten wird. Ebenso könnte auch Benzoësäure eine gleiche Spaltung erfahren.

Sirupus Ferri jodati. Die Veränderung des Eisenjodürsirups führt M. de Toledo[2]) auf Dissociation des Jodwasserstoffs, welcher bei der Wechselwirkung von Eisenjodür und Wasser entsteht, zurück. Die weiter gebildeten Hydrate des Jodwasserstoffs sollen sich am Tageslichte färben. Für die Bereitung der zum Eisenjodürsirup verwendeten Sirupe sei nur destillirtes Wasser zu gebrauchen; gewisse organische Stoffe, besonders Gummi, führen die Zersetzung des Eisenjodürsirups leicht herbei.

Werthbestimmung von Sirupus Ferri jodati. Zur Titration des Jodgehaltes dieses Saftes mit Silbernitrat und Kaliumchromat schlägt H. Alcock folgendes, sich an die Angaben der British Pharm. eng anschliessendes Verfahren vor: Man füllt in einen Messcylinder 80 cc Wasser, löst darin 1 g trockenes, reines Natriumcarbonat und füllt dann auf 90 cc auf. Darauf fügt man 10 cc des Saftes zu (dessen specifisches Gewicht natürlich wegen der späteren Berechnung bekannt sein muss), schüttelt tüchtig durch und filtrirt dann durch ein gutes, dichtes Filter. 25 oder 50 cc des Filtrates neutralisirt man dann mit verdünnter Essigsäure, fügt Kaliumchromat hinzu und titrirt mit Silbernitrat in bekannter Weise, wobei man am besten Porzellanschalen an Stelle der üblichen Bechergläser anwendet[3]).

Einen *haltbaren Sirupus Rhei* soll folgende Vorschrift von F. W. Haussmann[4]) ergeben: Extract. Rhei fluid. 100 cc, Spiritus Cinnamomi (1 : 10) 4 g, Kal. carbonici 10 g, Sacchari 750 g, Aquae q. s. ad 1000 cc. Man mischt den Zimmtspiritus mit dem Fluidextract (1 : 1 aus 80 %igem Alkohol) und fügt 375 g Wasser, in dem die Pottasche gelöst ist, hinzu. Dann stellt man unter öfterem Umschütteln 2 Stunden bei Seite, filtrirt und wäscht das Filter nach, bis das Filtrat 475 g beträgt. In dieser Flüssigkeit löst man ohne Anwendung von Wärme den Zucker, seiht durch

1) Rep. d. Pharm. 1899. 2) L'Union pharm. 1899.
3) Pharm. Journ. 1899, No. 1580. 4) Americ. Drugg. 1899, 226.

und ergänzt mit Wasser bis auf 1 Liter. Dieser Saft ist concentrirter als der des D. A.-B. Die Vorschrift brauchte also nur auf das Verhältniss 1 Rad. Rhei ad 20 Sirupus umgerechnet zu werden.

Ueber *Identitätsreactionen für Sirupus Rhoeados* berichtete C. v. d. Harst Ijz folgendes: Träufelt man den Saft auf Aetzkalk, so bildet echter Sirup. Rhoeados einen dunkel violetten Fleck. Beim Mischen mit dem gleichen Gewicht Wasser muss echter Saft einen rothen, bis zum Verschwinden roth bleibenden Schaum geben. Ebenso muss nach Zufügen von 5 ccm Bleiessig zu 10 g Saft die Farbe desselben unverändert bleiben, oder darf sich nur sehr wenig ändern. Auch gegen Ammoniak soll die Farbe des echten Saftes beständig sein[1]).

Spiritus.

Zur kolorimetrischen Prüfung von Spiritus aetheris nitrosi. Cowley und Catford[2]) ziehen die Reaction zwischen salpetriger Säure und Metaphenylendiamin, bei welcher sich die als Bismarckbraun bekannte Azofarbe bildet, heran. Dieselbe ist so scharf, dass man in 50 cc Flüssigkeit Differenzen bis zu $^1/_{100}$ mg salpetriger Säure noch leicht erkennen soll, was für unsere Zwecke natürlich nicht nöthig ist. Man bedient sich am besten des reinen Natriumnitrites des Handels, welches durch Schwefelsäure zersetzt wird, als Vergleichsflüssigkeit. 0,092 g desselben sind 0,1 g Aethylnitrit äquivalent. Da das Nitrit jedoch in der Regel nur 98 % $NaNO_2$ enthält, so rechnet man richtiger 0,095 $NaNO_2$ auf 0,1 Aethylnitrit. Je 1 cc einer Natriumnitritlösung (0,095 g : 1 l) würde demnach je $^1/_{10}$ mg Aethylnitrit entsprechen. Man stellt sich nun eine solche Lösung dar, ferner eine Lösung von Metaphenylendiamin 0,1 : 60,0 und eine Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure mit 2 Vol. Wasser und verfährt auf folgende Weise: Das zu prüfende Präparat wird mit Wasser so weit verdünnt, dass 100 cc 1 g davon enthalten. Mit Rücksicht auf das specifische Gewicht des Salpetergeistes würde man also 1 cc des officinellen Präparates mit Wasser auf 84,5 cc verdünnen. Jeder Cubikcentimeter einer solchen Lösung enthält 1 cg des Präparates, und demnach $^1/_{10}$ mg Aethylnitrit für jedes Procent, welches in dem Präparat enthalten war. Man fügt nun in verschiedenen Gefässen zu je 1, 2 oder 3 cc Natriumnitritlösung (0,095 : 1000) je 10 Tropfen Metaphenylendiaminlösung und Schwefelsäure, füllt mit Wasser auf 40 cc auf und lässt eine Stunde zur vollkommenen Entwickelung der Farbe stehen. Dann verdünnt man unter Zusatz derselben Reagentien je 1, 2 oder mehr Cubikcentimeter der Lösung von Spiritus aetheris nitrosi (1 : 84,5) mit Wasser auf je 40 cc und vergleicht die Färbungen. Nach der oben angegebenen

1) Pharm. Weekbl. v. Nederl. 36, No. 8.
2) Pharm. Journ. 1899, No. 1534.

Rechnung entspricht hierbei jedes Cubikcentimeter der Natriumnitritlösung einem ursprünglichen Gehalt des Salpeterweingeistes von 1 % Aethylnitrit.

Spiritus camphoratus. Die von der Arzneibuch-Commission des Deutschen Apothekervereins ausgearbeitete Kampherbestimmung: „Giebt man zu 10 g Kampherspiritus von 15° C. Wasser von gleicher Temperatur, so werden bis zur beginnenden Ausscheidung 4,6 bis 5,3 cc Wasser verbraucht", liefert nach F. A. Boddin [1]) unter strengster Beobachtung einer Temperatur von 15° C. brauchbare Resultate, während solche durch die Eschenburg'sche Methode [2]) nicht erzielt wurden, weil die Kampher-Handelssorten selbst ein schwankendes specifisches Gewicht zeigten, demzufolge auch die gleichprocentigen Kampher-Petrolätherlösungen kein gleichbleibendes specifisches Gewicht besitzen konnten. „Wohl aber würde", berichtet Boddin weiter, „ein Spiritus camphoratus als nicht der Vorschrift der Ph. G. III entsprechend zu verwerfen sein, welcher, nach Methode Eschenburg untersucht, eine Steigerung des specifischen Gewichtes um 0,021 nicht bewirkte, vorausgesetzt, dass das specifische Gewicht des Kamphers nie unter 0,966 sinkt". Beim Lösen von Kampher in Petroläther findet nach Boddin's Beobachtungen weder eine Verminderung noch eine Zunahme der Volume statt.

Darstellung und Prüfung von Spiritus Cochleariae. Gadamer [3]) hat eine Methode zur Darstellung des Präparates ausgearbeitet, welche sich auf seine früheren Arbeiten über Ol. Cochleariae stützt und den Apotheker von dem frischen Kraut unabhängig macht. Danach ist der Spiritus Cochleariae zu bereiten aus: getrocknetem Löffelkraut 4 Th., grobgestossenem weissen Senf 1 Th., Wasser 40 Th., Weingeist 15 Th. Das Löffelkraut wird mit dem weissen Senfmehl und Wasser 3 Stunden in einer gläsernen Retorte stehen gelassen und alsdann nach Zusatz des Weingeistes destillirt bis 20 Th. übergegangen sind. Der so gewonnene Spiritus bildet eine farblose, klare Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und brennend scharfem Geschmacke. Spec. Gewicht 0,908 bis 0,918. Er ist schwach rechtsdrehend. Die Prüfung auf den Gehalt an Löffelkrautöl und auf dessen Identität mit sekundärem Butylsenföl lässt sich leicht und sicher auf folgende Weise ausführen: 1. Gehalt an Senföl: 50 g Löffelkrautspiritus werden in einem Messkolben von 100 cc Inhalt mit 10 cc Zehntel-Normalsilbernitratlösung und 5 cc Ammoniakflüssigkeit versetzt und wohl verschlossen 24 Stunden stehen gelassen. Nach dem Auffüllen zur Marke dürfen 50 cc des klaren Filtrates, nach Zusatz von 4 cc Salpetersäure und einigen Tropfen schwefelsaurer Eisenoxydlösung, nicht mehr als 2,5 cc Zehntel-Normalrhodanammonlösung bis zur eintretenden Rothfärbung verbrauchen. Danach würden von dem in 50 g Löffelkrautspiritus enthaltenen Senföle mindestens 5 cc

1) Pharm. Ztg. 1898, 923. 2) Pharm. Centralh. 1897, 694.
3) Arch. d. Pharm. 1899, 107.

Zehntel-Normalsilbernitratlösung in Schwefelsilber übergeführt werden müssen. Da nun nach der Gleichung: $C_4H_9NCS + 3NH_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S + NC.NHC_4H_9 + 2NH_4.NO_3$ 1 Mol. Butylsenföl (= 115) 2 Mol. Silbernitrat (= 340) entsprechen, wird 1 cc Zehntel-Normalsilbernitrat (= 0,017 g $AgNO_3$) 0,00575 g Butylsenföl gleichwerthig sein. 0,00575 g, mit 5 multiplicirt, wird also den Gehalt an Butylsenföl in 50 g Löffelkrautspiritus oder mit 10 multiplicirt direct den Procentgehalt ergeben müssen. — 2. Identität: 50 g werden mit 5 cc Ammoniakflüssigkeit in einem mit Steigrohr versehenen Kolben einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann zur Trockne eingedampft und mit wenig Alkohol aufgenommen, wobei Ammonsulfat und andere Körper ungelöst bleiben. Die alkoholische Lösung wird filtrirt und auf einem Uhrglase freiwillig verdunstet. Der Schmelzpunkt der reinsten Krystalle des so erhaltenen Butylthioharnstoffes liegt zwischen 125—135°. Der Spielraum ist hier ziemlich gross gelassen; doch wird mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Verunreinigungen eine derartige Licenz geübt werden müssen, wenn das Prüfungsverfahren nicht unnöthig durch wiederholtes Umkrystallisiren erschwert werden soll. Ist man im Besitz eines Polarisationsapparates, so kann die Gehalts- und Identitätsreaction in einer Operation vorgenommen werden, da das natürliche sekundäre Butylsenföl optisch aktiv und zwar rechtsdrehend ist ($\alpha D = + 33,43°$). Es wird sich daher der Gehalt einer wässerigen Lösung durch die Stärke der Ablenkung berechnen lassen. Ohne auf die Art der Berechnung näher einzugehen, sei die derartig kombinirte Methode zur Prüfung des Löffelkrautspiritus nach Gadamer hier wiedergegeben: 100 g Spirit. Cochleariae werden mit 10 cc Ammoniakflüssigkeit in einem mit langem Steigrohr versehenen Kolben 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann zur Trockne eingedampft und unter Anwendung von Wärme zu 10 cc mit Wasser gelöst. Die völlig klare, event. filtrirte Lösung lenkt im 2 dm-Rohr den polarisirten Lichtstrahl um ca. 0,5° nach rechts ab = 0,6515 % sekundäres Butylsenföl oder mit Rücksicht auf die vorgenommene Concentration (100 g auf 10 cc) 0,06515 % im ursprünglichen Spiritus Cochleariae.

Die Thatsache, dass beim Aufbewahren des Löffelkrautspiritus ein Verlust an sec. Butylsenföl eintritt, wird durch Gadamer[1]) von Neuem bestätigt. Es findet als Nebenerscheinung eine fortschreitende Schwefelsäurebildung statt. Nach dreijähriger Aufbewahrung war in einem Präparate überhaupt kein Löffelkrautöl mehr nachweisbar. Verfasser schlägt nun vor, dass der Löffelkrautspiritus luftdicht (Verhinderung einer Oxydation des sec. Butylsenföls) und nicht länger als ein Jahr aufbewahrt werde.

Spiritus Formicarum. Die bekannte Bildung von Ameisensäureäthylester ist von H. Kühl[2]) eingehender beobachtet worden. Die Esterificirung tritt sofort nach Herstellung des Ameisenspiritus

1) Archiv d. Pharm. 1899, 379. 2) Apoth.-Ztg. 1899, 437.

ein und schreitet langsam vorwärts; ob selbige eine vollständige ist, bleibt abzuwarten. Ausser durch Veresterung scheint die freie Ameisensäure noch durch andere Processe vermindert zu werden, wie Titrirungen der Säure bei fortlaufender Verseifung des gebildeten Esters zeigten; diese Processe verlaufen langsamer als die Esterbildung.

Spiritus saponatus und Sapo viridis stellt man nach Unger[1]) mit Vortheil auf kaltem Wege mittelst concentrirter Kalilauge her. Verf. hat zu diesem Zweck einige praktische Vorschriften bekannt gegeben.

Zur Bestimmung des Senföles im Spiritus Sinapis versetzt man nach B. Grützner[2]) 10 g desselben mit 3—5 g Salmiakgeist, lässt sie in zugestopftem Glase über Nacht stehen, spült sie dann in ein genügend grosses Becherglas und erhitzt auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Ammoniaks. Man kann auch über kleiner Flamme direct erhitzen, doch lässt man die Flüssigkeit nicht bis zum Kochen kommen. Nach dem Abkühlen setzt man etwas kalt bereitete wässerige Natriumsuperoxydlösung, die man zur Vermeidung späterer Filtration der Flüssigkeit vorsichtig von etwaigen Sandpartikelchen klar abgiesst, hinzu und erhitzt mit übergedecktem Uhrglas so lange, bis keine Sauerstoffbläschen mehr entweichen. Dann wird mit Salzsäure angesäuert und mit Baryumchlorid gefällt. Da Spuren von Schwefelsäure im Natriumperoxyd gefunden worden sind, empfiehlt es sich, eine diesbezügliche Prüfung vorangehen zu lassen. Nach Grützner's Untersuchungen enthält reines Senföl nicht mindestens 30 % Schwefel, wie man bisher angenommen hat, sondern nur 28,6 %. Danach entspricht jedes Gramm Baryumsulfat 0,48021 g natürlichem Senföl. Man kann die Bestimmung auch maassanalytisch ausführen, indem man eine Normalchlorbaryumlösung zur Fällung benutzt (auf 10 g Senfspiritus etwa 5 cc N-$BaCl_2$ = 0,61 g $BaCl_2 + 2H_2O$), nach dem Erkalten auf ein bestimmtes Volumen auffüllt und in einem Theil der Flüssigkeit den Ueberschuss des Baryumchlorids durch Fällen mit Soda und Titriren des Karbonats mit Salzsäure bestimmt.

Suppositoria.

Zur Darstellung von Suppositorien empfiehlt Brown an Stelle des sonst üblichen Zusatzes von Oel zur Cacaobutter einen Zusatz von Gummi arabicum und Wasser. Man mischt das geraspelte Cacaoöl mit etwa 0,05 g pro dosi Gummipulver, arbeitet dann die Arzneistoffe trocken oder mit wenig Wasser gelöst unter und bereitet durch Kneten mittelst eines Spatels unter Zufügung weniger Tropfen Wasser eine Suppositorienmasse, die dann in der üblichen Weise ausgerollt werden kann[3]).

1) Pharm. Ztg 1899, No. 53. 2) Arch. d. Pharm. 1899, 3.
3) Pharm. Journ. 1899, 565.



Styli.

Haltbare Arzneistifte aus Kaliumpermanganat, Quecksilber- und Silbersalzen stellt man nach Garraud am besten mittelst Kaolin und Wasser dar, wie dies für Pillen mit Argent. nitr. bekanntlich allgemein üblich ist. Man mischt das Arzneimittel in fein gepulvertem Zustande mit dem vorher geglühtem und wieder erkalteten Kaolin und formt mit Wasser eine plastische Masse, welche schliesslich in die gewünschte Form gebracht wird. Die sehr bald erhärtenden Präparate erhalten ihre Elasticität wieder, wenn man sie einen Augenblick in Wasser taucht. Am besten vermeidet man die vollkommene Austrocknung, indem man die Stifte, sobald sie bis zur gewünschten Konsistenz erhärtet sind, in Glasgefässen luftdicht verschlossen aufbewahrt [1]).

Glutektone, Leimstifte. Die „Glutektone" oder Leimstifte sind Präparate, welche von der Chem. Fabrik Helfenberg in den Handel gebracht werden und dienen zur bequemen Anwendung der Unnaschen Leime, besonders der Zinkleime. Die Anwendung besteht darin, die betreffende Hautstelle mit einem in Wasser getauchten Schwämmchen mässig zu nässen und dann mit dem Glutekton einige Augenblicke, d. h. so lange zu reiben, bis sich ein dünner Ueberzug, eine Leimdecke, gebildet hat. Derselbe trocknet rasch, ist elastisch und bildet eine Schutzdecke gegen äussere Einwirkungen. Bei nässendem Ekzem ist zuweilen eine dünne Watteauflage nothwendig. Die Glutektone enthalten als Körper Glycerinleim mit je folgenden Zusätzen. 20 % Alpha-Eigon, 25 % Zinkoxyd, 25 % Zinkoxyd und 2 % Salicylsäure, 25 % Zinkoxyd und 5 % Ichthyol, 35 % Zinkoxyd und 10 % Ichthyol, 25 % Zinkoxyd, 5 % Ichthyol und 1 % Salicylsäure, 35 % Zinkoxyd, 10 % Ichthyol und 1 % Salicylsäure [2]).

Tincturae.

Ueber die *Herstellung von Tincturen und Extracten* veröffentlichte A. Schneider [3]) eine ausführliche Studie.

Die Darstellung von Tincturen im Grossen behandelte Norrenberg [4]) unter Bezugnahme auf einen von ihm konstruirten einfachen und praktischen Apparat, welcher die Methoden der Maceration und Reperkolation vereinigen lässt.

Hochprocentige Tincturen, sogen. Perkolata, empfiehlt Jackson [5]) an Stelle der gebräuchlichen Tincturen und Fluidextracte, theils zur Vereinfachung des Arzneischatzes, theils auch wegen der bequemen Anwendungsweise und einheitlichen Dosirung derselben.

Zur Werthbestimmung der Tincturen; von K. Dieterich [6]).

---

1) Rép. de Pharm. 1899, 9. 2) Apoth.-Ztg. 1899. 212.
3) Pharm. Centralh. 1899, 776—807. 4) Pharm. Ztg. 1899, No. 77.
5) Amer. Drugg. 1899, No. 7. 6) Pharm. Centralh. 1899, S. 49.

Zur Entscheidung, resp. zur Prüfung der Frage, ob und welche Bestimmungen bei den Tincturen zur Beurtheilung maassgebend und für einen Rückschluss auf die verwendeten Drogen, resp. ihre Güte brauchbar sind, hat Verf. in verschiedenen Tincturen das specifische Gewicht, den Trockenrückstand, die Säure- und Verseifungszahl nach K. Dieterich, und den Alkoholgehalt bestimmt, sowie die Kapillaranalyse nach Kunz-Krause ausgeführt. Die Tincturen waren einmal aus normalen Drogen, dann aber auch aus minderwerthigem Material (abdestillirten Drogen, schlechter Myrrhe, von Alkaloïd befreiter Chinarinde etc.) hergestellt. Die Untersuchung ergab, dass bei Bestimmung aller Constanten in anormalen Tincturen mindestens eine Constante die anormale Beschaffenheit der Tinctur anzeigte. Im Allgemeinen war bei den aus ölarmen Drogen hergestellten Tincturen der Trockenrückstand bedeutend niedriger ausgefallen, bei den aus alkaloïdarmen Vegetabilien bereiteten war die Säurezahl oder die Verseifungszahl niedriger. Sehr grosse Unterschiede zeigte in allen Fällen die Kapillaranalyse. Den aus Tincturen von prima Drogen gewonnenen Normalbändern gegenüber werden die aus Tincturen mit minderwerthigen Drogen bereiteten Bänder verglichen. Ein Theil letzterer Tincturen zeigte eine völlige Verschiebung der Bänder. Verf. empfiehlt daher die Kapillaranalyse für die Beurtheilung der Tincturen wiederholt, woran er allerdings die Hoffnung knüpft, dass es gelingt, farbige Normalbänder von Dauer herzustellen, um dieselben — wie die Bänder bei der Spectralanalyse — jedem zugängig zu machen. Es ist aber nothwendig, für die Beurtheilung der Tincturen nie eine der oben genannten Bestimmungen allein auszuführen, man muss alle Werthe feststellen, um einen maassgebenden Schluss auf die Güte ziehen zu können.

Beitrag zur Prüfung und Werthbestimmung homöopathischer Urtincturen; von J. Katz[1]).

Darstellung von Tincturen aus Harzen. E. Stedem[2]) empfiehlt für sämmtliche Harztincturen die weiter unten für Tinct. Myrrhae angegebene Bereitungsmethode. Tinctura Guajaci, auch die ammoniakalische, stellt man nach St. am zweckmässigsten dar, indem man das Gummiharz als feines Pulver durch Verreiben mit dem Menstruum nach und nach zur Lösung bringt, den Rest auf einem Filter noch vollends extrahirt und das Ganze schliesslich zu dem gewünschten Volumen oder Gewicht auffüllt. Tinctura Myrrhae stellt man am besten durch Percolation dar. Man bereitet sich ein möglichst gleichmässiges grobes Pulver des Harzes, packt dasselbe trocken (!) sorgfältig in den Percolator und fügt dann so lange von dem Lösungsmittel zu, bis das Abtropfen an dem mit Baumwolle verstopften Ausfluss beginnt. Dann

1) Pharm. Zeitg. 1899, 447.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1899, No. 4.

wird der Percolator geschlossen, das Ganze 24 Stunden stehen lassen und darauf erst langsam, später schneller percolirt.

Ueber Chinatinctur. J. Sarthou[1]) hat auf verschiedenen Wegen Tincturen aus Chinarinden (Loxa und Huanuco) hergestellt, um zu untersuchen, welche Weise die geeignetste sei zur Extraction der gesammten, in den Rinden enthaltenen Alkaloïde, ohne dass eine zu grosse Menge der unwichtigen Bestandtheile der Rinden gelöst wird. Zur Alkaloïdbestimmung in den Chinarinden hat er eine Modifikation des von Carles angegebenen Verfahrens angewandt: 20 g Chinarinde werden mit 10 g Aetzkalk und wenig Wasser zusammengerieben, nach dem Austrocknen wird die Masse mit Chloroform extrahirt, bis das Chloroform beim Verdampfen auf einem Uhrglase keinen Rückstand mehr hinterlässt. Man destillirt das Chloroform ab, nimmt den Rückstand mit heissem Wasser, dem man 20 cc 10 %iger Salzsäure zugesetzt hat, auf und filtrirt; die harzigen Bestandtheile bleiben hierbei auf dem Filter zurück. Man wäscht das Filter zweimal mit angesäuertem heissen Wasser nach, bringt die Filtrate in einen Scheidetrichter, setzt 20 cc 10 %iger Kalilauge hinzu und schüttelt dann mit Chloroform in Mengen von je 20 cc wiederholt aus, bis eine Probe beim Verdampfen auf einem Uhrglase keinen Rückstand mehr hinterlässt. Die Chloroformlösungen bringt man in ein tarirtes Kölbchen, destillirt das Chloroform ab, bringt den verbliebenen Rückstand zur Wägung und erhält so die Menge der in 20 g Chinarinde enthaltenen Alkaloïde. Die Alkaloïdbestimmung in der Tinctur wurde in ähnlicher Weise vorgenommen: 25 g Tinctur wurden in einem Scheidetrichter mit 10 cc 10 %iger Kalilauge zusammengebracht und zunächst mit 20 cc, dann noch einmal mit 10 cc Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge werden gemischt; man destillirt das Chloroform ab, nimmt den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser auf, und verfährt dann weiter wie oben. Die Reinigung der Alkaloïde mit Salzsäure und Kalilauge u. s. w. ist nothwendig, da man andernfalls zu viel findet infolge Beimischung einer harzigen Substanz in einer Menge von 0,3 bis 0,5 g auf 100 cc Tinctur. Die angestellten Versuche führten zu folgendem Ergebnis: Die Darstellung spirituöser Präparate von Chinarinde muss mit kaltem Alkohol von 60 % geschehen; auf 100 Theile Chinarinde mit nicht mehr als 4,2 % Alkaloïdgehalt kommen 400 Theile Alkohol in Anwendung. Bei Herstellung einer Chinatinctur, welche im kleinsten Volumen das Maximum an Alkaloïden enthalten soll, ist darauf zu achten, dass zur Extraction von 10 g Gesammtalkaloïd ungefähr 1000 cc Alkohol von 60° erforderlich sind. Die Percolation der Chinarinde ist zu verwerfen, da hierbei eine beträchtliche Menge von Gerbstoff, Harz, Farbstoff, Stärke gelöst wird, Bestandtheile, deren Anwesenheit in der Tinctur im therapeutischen Interesse nicht wünschenswerth ist. Die Extraction der Rinde muss mit kaltem

1) L'Union pharm. 1899.

Alkohol geschehen; der Gehalt an Alkaloïden und der therapeutische Werth der Tinctur nimmt in dem Maasse ab, je nachdem man die Rinde mit Alkohol kürzere oder längere Zeit in der Wärme behandelt hat. Die Anwendung einer grösseren Menge Alkohol als angegeben ist schädlich, da hierdurch ebenfalls eine Menge schädlicher Bestandtheile gelöst wird. Es ist durchaus nothwendig, dass man vor Herstellung der Tinctur den Alkaloïdgehalt der anzuwendenden Chinarinde bestimmt und danach die erforderliche Alkoholmenge berechnet.

Tinctura Digitalis. Altan und Kollo dampfen behufs Digitoxinbestimmung 20 g Tinctur bis etwa zur Hälfte ein, um den Alkohol völlig zu entfernen, nehmen den Rückstand mit Wasser auf, spülen in ein 250 g-Glas, bringen auf das Gesammtgewicht von 222 g und verfahren weiter wie bei Extractum Digitalis[1]). Der Digitoxingehalt schwankte zwischen 0,012 und 0,049 %.

Fett- und säurefreie Tinctura Digitalis empfiehlt J. W. England[2]) als ein sicher wirkendes, haltbares Digitalispräparat, welchem die unangenehmen, oft brechenerregenden Nebenwirkungen des Infusum und der Tinctur nicht zukommen sollen. Diese Nebenwirkungen glaubt Verf. dem Vorhandensein des Kosmann'schen Stearoptens und der freien Säuren in den genannten Präparaten zuschreiben zu müssen. Er schaltet dieselbe auf folgende Weise aus: Die zerkleinerten Digitalisblätter werden erst mit reinem Petroleumäther extrahirt und zwar bei kleinen Mengen durch 48stündige Maceration, bei grösseren Mengen durch Maceration und darauf folgende Percolation, bis alles Fett und fettartige Bestandtheile (meist ein Gemisch von Fett und ätherischem Oel, insgesammt etwa 5 %) ausgezogen ist. Darauf trocknet man die Blätter gut, am besten an der Sonne bei frischem Luftzug, bis der Geruch nach Petroleumäther verschwunden ist, und percolirt sie dann mit verdünntem Weingeist. Nach der U. St. Ph. sollen 150 g Fol. Digitalis 1000 cc Tinctur liefern. Nun percolirt man aber nicht bis zu 1000 cc, sondern nur bis zu 980 und neutralisirt das Percolat sorgfältig mit Ammoniak (0,960), wozu etwa 10—15 cc genügen. Erst dann füllt man mit Weingeist zu 1000 cc auf. (Mutatis mutandis lässt sich in dieser Weise natürlich auch die Tinctura Digitalis des D. A.-B. III darstellen.) Nach etwa 24 Stunden setzt eine solche Tinctur etwas Farbstoff u. s. w. ab, welche durch Filtration zu entfernen ist. Dann aber soll sie sich jahrelang unverändert halten als tief rothbraune bis schwarze Flüssigkeit von nicht unangenehmen Geruch und rein bitterem Geschmack. Dieselbe mischt sich in allen Verhältnissen klar mit Wasser und enthält alle wirksamen Bestandtheile in wasserlöslichem Zustande, während die freien Säuren als Ammoniumsalze vorhanden sind. Nach zahlreichen klinischen Versuchen hat es sich erwiesen, dass eine solche Tinctur ebenso sicher aber schneller wirkt als die gebräuchliche Tinctura Digitalis.

---

1) siehe unter „Extracta". 2) Amer. Journ. of Pharm. 1899, No. 7.

Darstellung der Jodtinctur. Zur Lösung des Jods im Alkohol benutzt C. Pées[1]) eine Vorlage, welche mit einem Glasstopfen verschlossen wird und einen Glashahn besitzt. Man bringt auf den Boden einen mässig grossen Wattebausch, auf diesen das Jod; zuletzt giesst man den Alkohol ein. Nun öffnet man den Hahn so weit, dass die Flüssigkeit tropfenweise in einen Glasbehälter läuft. Man setzt am Abend die Vorlage an und findet am anderen Morgen die Lösung beendet, wenn man den Hahn so gestellt hat, dass in der Secunde ungefähr zwei Tropfen herunter fallen.

Ersatz für Tinctura Jodi decolorata. An Stelle der aus Jod und Thiosulfat unter Zusatz von Ammoniak dargestellten farblosen Jodtinctur, die als wirksame Bestandtheile in der Hauptsache Jodnatrium und Jodammonium enthält, empfiehlt A. Sieker[2]) eine Lösung aus 48,9 g Natriumjodid, 47,3 Ammoniumjodid, 10 g Ammoniakflüssigkeit (0,960), 155 g destillirtem Wasser und 90 %igem Spiritus qu. s. ad 1000 cc. Die Zahlen für Jodammonium und -Natrium entsprechen den analytischen Befunden, dürften aber wohl ohne Schaden auf je 50 g abgerundet werden. Wenn der Spiritus rein war (D. A. B. III), so bildet das fertige Präparat eine farblose, haltbare Lösung.

Darstellung der Tinctura Myrrhae. Die einzige Schwierigkeit der Darstellung der Myrrhentinctur besteht in der Herstellung eines genügend feinen Pulvers, und diese Schwierigkeit ist in der That bei guter Myrrhe, wenigstens für den Handbetrieb, unüberwindlich. Zwar wird vorgeschlagen, die Myrrhe längere Zeit zu trocknen, allein dadurch wird dieselbe sehr geschädigt, denn eine gute Myrrhe ist nicht so schwer zu zerkleinern wegen zurückgehaltener Feuchtigkeit, sondern wegen ihres Gehaltes an ätherischem Oel, welches durch längeres Trocknen weder verjagt noch verändert werden darf. Eine tadellose Tinctur erhält man nach Fr. Musset[3]) in folgender Weise: Die Myrrhe wird durch Sieb No. 3 gestossen, was bei jeder Myrrhe ohne Schwierigkeit gelingt, und dann 4—5 Tage lang mit dem nöthigen Alkohol macerirt. Dann giesst man die überstehende Tinctur vom Bodensatz bis auf einen Rest in ein anderes Gefäss ab, bringt den Bodensatz mit Hülfe des Flüssigkeitsrestes in eine grosse Reibschaale, lässt einige Augenblicke absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit zu der Hauptmenge und zerreibt den Rückstand zu feinem Schlamm, indem man nach einigem Reiben mit Antheilen der abgegossenen Flüssigkeit in das Ansatzgefäss zurückschlämmt, bis die Schaale leer ist. Die Arbeit ist mit grosser Leichtigkeit ausführbar und dauert wenige Minuten. Nach weiterem zweitägigen Stehen wird filtrirt. Zur Herstellung grösserer Mengen würde sich wohl die Farbmühle eignen.

Darstellung fettfreier Strophanthustinctur durch Kälte. Um

1) Bull. commerc. 1899, 27, 419, d. Chem.-Ztg.
2) Pharm. Review 1899, No. 7. 3) Pharm. Centralh. 1899, 398.

jedes Auspressen oder Ausziehen der Strophanthussamen zum Zwecke der Beseitigung ihres Fettgehaltes zu umgehen, haben Loewe und Scoville[1]) auf verschiedene Weise versucht, das Fett aus der durch Percolation der unvorbereiteten Samen gewonnenen Tinctur durch Ausfrieren zu entfernen. Dabei zeigte sich, dass man eine vollkommen fettfreie, im Uebrigen ganz einwandsfreie Tinctur erhält, wenn man dieselbe mindestens 2 Stunden lang der Einwirkung eines Gemisches aus Salz und Eis (also etwa einer Temperatur von — 14 ° C.) aussetzt und möglichst auch bei dieser Temperatur filtrirt. Letzteres erreicht man, wenn man einen sogen. Heisswasser- oder Dampftrichter mit einer Mischung aus Eis und Salz füllt und durch diesen dann filtrirt. Während des Abkühlens der Tinctur scheidet sich alles Fett aus und das Filtrat lässt dann nichts zu wünschen übrig. Auch eine 24stündige Abkühlung im Eisbade lässt dasselbe Resultat erreichen, ist aber etwas langweiliger. Versuche, welche die Verff. mit Walrath und Stearinsäure anstellten, um durch Auflösen derselben (bei etwa 50 °) und nachheriges schnelles Abkühlen auf etwa + 4 ° C. das Fett mit dem Walrath oder Stearin gleichzeitig abzuscheiden, führten nicht zu dem gewünschten Ergebniss. Wie Strophanthusauszüge lassen sich auch spirituöse Auszüge aus Conium und Stramonium vom Fett durch Ausfrieren befreien.

Tinctura Vanillae. Um die Echtheit bez. Verfälschungen zu ermitteln, stellte W. Hess[2]) folgende Proben an: Beim Schütteln mit dem dreifachem Volum Wasser muss sich ein flockiger, röthlichbrauner Niederschlag bilden, wenn die Tinctur ohne Alkali bereitet ist; eine milchige Trübung deutet auf fremdes Harz. Durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder Alkali zu der wässerigen Verdünnung entsteht eine Trübung, welche bei Abwesenheit fremden Harzes nur schwach ausfällt. Langsames Erhitzen der Tinctur mit einigen Tropfen starker Salzsäure bewirkt Abscheidung gelblichrother Flocken, falls Caramel vorhanden ist; der Niederschlag löst sich nicht im Wasser, starkem Alkohol und Aether, dagegen ist er löslich, in verd. Kalilauge, Eisessig und verd. Alkohol. Wird das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, so zeigt die echte Tinctur viel dunklere Farbe, und nach Zufügen von Zinkstaub darf die Farbe selbst beim Erhitzen nicht ganz verblassen und muss auf Ammoniakzusatz den früheren dunklen Ton wieder annehmen; bei Gegenwart eines Azofarbstoffes würde die Flüssigkeit farblos erscheinen. Ein Cumarinzusatz kann nach dem Verfahren von Hess und Prescott[3]) festgestellt werden.

Unguenta.

Eine *Zusammenstellung neuerer in der Dermatologie gebräuch-*

1) Pharm. Review 1899, No. 11.
2) Journ. Americ. Chem. Soc. 1899, 719, d. Chem. Ztg. 1899, Rep. 275.
3) Dies. Bericht S. 344.

licher Salbengrundlagen und Präparate veröffentlichte A. Roderfeld[1]).

Ueber Lipogenin; von N. Kromer[2]). Unter dem Namen „Lipogeninum solidum" und „Lipogeninum liquidum" werden von der Firma Gebr. Krestownikow in Kasan zwei Präparate hergestellt, welche als Zusätze zu Salben u. s. w. in der Medicin Anwendung finden sollen. Lipogeninum solidum stellt eine porcellanartige, feste, geruchlose Masse von deutlich krystallinischem Gefüge vor, die bei Körperwärme fast momentan schmilzt. Das flüssige Präparat ist ein farbloses, öliges, neutrales, geruchloses Liquidum, welches bei niederer Temperatur grosse Krystallblättchen absetzt, die sich in der Wärme wieder lösen. In Wasser sind beide Präparate unlöslich, sie hinterlassen auf Papier einen Fettfleck, lösen sich in Chloroform, Aether und fetten Oelen. Sie lösen sich in 95 %igem Alkohol, in Glycerin sind sie unlöslich. Lipogeninum liquidum löst Jod schon in der Kälte in bedeutender Menge, das feste Lipogenin nimmt beim Erwärmen mit Jod ebenfalls Jod auf. Mit concentrirter Schwefelsäure geschichtet, giebt das flüssige Präparat sofort eine braune Zone, beim festen Lipogenin trat erst beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine orange Färbung auf. Beim Schichten mit concentrirter Schwefelsäure, welche eine kleine Menge Salpetersäure enthält, geben beide Präparate braune Zonen. Alkalische Kaliumpermanganatlösung wird durch L. solidum allmählich, durch L. liquid. rasch verändert. Von wässeriger Kalilauge und Ammoniak werden beide Präparate bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen. Sie destilliren bei vermindertem Druck unverändert über. Bei 16° C. wird L. liquidum fest, es schmilzt bei 17,5° C. Der Schmelzpunct von L. solidum liegt bei 28° C., der Erstarrungspunct bei 27,5° C. Durch längeres stehen an der Luft werden die Präparate nicht ranzig. Das spec. Gew. von L. liquidum beträgt bei 100° C. 0,846, dasjenige von L. solidum bei 100° C. = 0,8397. Mengen bis 3 g riefen im menschlichen Organismus keinerlei Vergiftungserscheinungen hervor. Die weitere Untersuchung ergab folgende Zahlen:

	Lipogen. solidum	Lipogen. liquidum
Köttstorfersche Zahl	190	194
Hehnersche Zahl	88,29	90,33
Hüblsche Zahl	2,6	28,8
Löslichkeit in 95 %igem Alkohol	1:0,82	1:0,62.

Den erhaltenen Resultaten nach sind L. solidum und L. liquidum Gemenge von Palmitinsäure- und Isoölsäureestern in wechselnder Menge. Die Präparate sollen als Mittel zur Einfettung der Haut, als Salbenzusatz und Lösungsmittel für Jod Beachtung verdienen.

Herstellung indifferenter, unter 100° C. consistenter Salben. Die durch Zusammenschmelzen von Verbindungen fester Fett-

1) Apoth. Ztg. 1899, 139.
2) Zeitschr. d. Allg. öster. Apoth.-V. 1899, S. 517.

säuren, z. B. Stearinsäure, Palmitinsäure und Arachinsäure mit Zink, Calcium, Magnesium oder Aluminium einerseits und Fetten oder Oelen andererseits gewonnenen Salbengrundlagen unterscheiden sich von den bisher gebräuchlichen dadurch, dass sie erst bei Temperaturen über 100° schmelzen, daher bei 100° sammt den ihnen beigemengten Arzneistoffen sterilisirbar und unterhalb dieser Temperatur consistent sind, und dass sie sich gegen die menschliche Haut indifferent verhalten. Sie sollen medicinische und cosmetische Verwendung finden. D. R.-P. 101689. E. Franck, Freiburg i. Br.[1]).

Eine mit Mineralölen und Wasser mischbare Salbengrundlage stellt H. Nördlinger (D. R.-P. No. 104499) auf folgende Weise dar: 50 kg Ricinusöl werden bei ziemlich starkem Feuer in einer Retorte erhitzt, so dass die Temperatur nach einer Stunde etwa 300° beträgt. Man setzt die Destillation noch 1—2 Stunden fort, bis der Gewichtsverlust des Oeles sich auf 5 bis 6 kg beläuft. Das nunmehr aus der Retorte entleerte Oel zeigt eine Viscosität von etwa 140° bei 20° (Wasser = 1). Das Oel kann mit Mineralöl, mit Wasser oder mit beiden in Verhältnissen, wie sie für den jeweiligen Verwendungszweck am geeignetsten erscheinen, gemischt werden.

Kaolinglycerin als Ersatz für Kataplasmen und Salbengrundlagen. Unter der Handelsbezeichnung Antiphlogistine oder Antithermaline werden in Amerika Mischungen von Kaolin und Glycerin als Ersatz für die verschiedensten Arten feuchter Umschläge vertrieben. Dieselben sollen in vielen Fällen gute Dienste leisten und haben J. Wilbert[2]) veranlasst, ihnen seine Aufmerksamkeit zu schenken. Derselbe rühmt den Kaolinglycerinmischungen nach, dass sie jederzeit gebrauchsfertig, leicht abzuwaschen, lange Zeit feucht zu erhalten und mit zahlreichen Arzneimitteln leicht mischbar sind. Sie schmelzen nicht auf der Haut und gestatten doch eine Absorption des Arzneimittels durch dieselbe. Sie wirken schützend und schmerzlindernd und lassen sich bei jeder gewünschten Temperatur anwenden oder in beliebiger Weise erhitzen. Als passendste Zusammensetzung hat sich eine Mischung aus gleichen Theilen Kaolin und Glycerin erwiesen. Man pulvert das Kaolin sehr fein, erhitzt es zum Zwecke der Sterilisation eine Stunde lang auf 100°, fügt das Glycerin hinzu und erhitzt weiter etwa 30—40 Minuten lang. Unterdessen wird die Masse gut gerührt, bis ein gleichmässiger Crême entstanden ist. Diesen bewahrt man in gut verschlossenen Blech- oder Glasgefässen auf. Man kann der Masse dann leicht die verschiedensten Arzneimittel zusetzen. Gegen Rheumatismus z. B. soll folgende Mischung sehr gute Dienste leisten: Kaolinglycerin 2000 Th., Borsäure 100 Th., Ol. Menth. pip. 1 Th., Ol. Wintergreen 1 Th., Ol. Eucalypti 2 Th.

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 228.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1899, 10.

Unguentum domesticum nennt Unna[1]) eine Salbengrundlage aus 40 Th. Eigelb, 60 Th. Mandelöl oder Arachisöl, welcher noch 1 % Perubalsam zugesetzt wird. Es lassen sich mit dieser Eigelbsalbe eine Anzahl von Arzneimitteln leicht vermischen. Eine nicht unbedeutende Menge dagegen ist von der Anwendung mittelst Ungt. domesticum ausgeschlossen, und hierin liegt natürlich ein grosses Hinderniss der allgemeinen Einführung derselben. Vollständig ausgeschlossen ist die Gruppe der Phenole: Karbolsäure, Salicylsäure, Resorcin, Pyrogallol, selbst Natrium salicylicum. Ebenso wenig vertragen sich mit der Salbe die gerbenden Stoffe, die meisten Metallsalze und Metalloxyde, speciell: Zinkoxyd, Quecksilberoxyd, weisser Präcipitat, Galmei- und Wismutsubnitrat. Ausgeschlossen sind ferner Chrysarobin und Pyraloxin, Kieselguhr und kohlensaure Magnesia. Schwefel bildet, wenn keine antibacteriellen Zusätze gemacht sind, bald flüchtige Schwefelverbindungen von eigenthümlichem Geruch. Diese Schwefelgährung ist aber, z. B. durch Kampferzusatz, vermeidbar. Die Kohlenwasserstoffe Vaselin, Vasogen und Petroleum mischen sich sehr gut mit der Eigelbsalbe. Der Ammoniakgehalt des Vasogens wirkt jedoch allmählich ungünstig auf das Eigelb.

Salbenleim nennt Pelagatti[2]) eine Salbengrundlage, welche aus 30 Th. weissem Zinkleim, 20 Th. Glycerin, 50 Th. Wasser, 48 Th. Lanolin und 20 Th. Zinkoxyd besteht. Das Lanolin wird durch Verrühren mit der im Wasserbade aufgelösten Gelatine vermischt, dann das Ganze in Formen gebracht und nach dem Erkalten in Schachteln oder in Paraffinpapier eingewickelt aufbewahrt. Dieser Salbenleim soll die Vorzüge des Lanolins mit denjenigen der Leime vereinigen. Dem Salbenleim lassen sich eine Menge medikamentöser Substanzen einverleiben. Quecksilber, Salicylsäure, Zinnober, Minium, Resorcin u. s. w. werden nicht direkt dem Salbenleim hinzugefügt, sondern es werden die Stoffe erst mit Lanolin verrieben, z. B. beim Quecksilber 2 Th. mit 1 Th. Lanolin, und die erhaltene Lanolin-Quecksilbersalbe wird dann erst mit dem Salbenleim gemischt. Schmelz-, Härtungspunct und Contractilität des Salbenleims hängen von den verwendeten Substanzen und ihrer Menge ab. Der Schmelzpunct liegt zwischen 32 ° und 40 °, der Härtungspunct zwischen 29 ° und 38 °. Für die Anwendung wird die Masse auf dem Wasserbade verflüssigt und dann mit einem Pinsel in dünner Schicht aufgestrichen. Darüber wird Lycopodium in grossen Mengen gestreut. Nach 5 Minuten ist der Salbenleim trocken und haftet der Haut fest an, sodass der Patient seine Kleider anziehen und seiner Beschäftigung nachgehen kann. Nach ungefähr drei Tagen löst sich die Schicht in einem Stücke ab.

Gläserne Salbenfülltuben empfiehlt Ehrmann[3]) an Stelle der

1) Monatsh. f. pr. Derm. d. Pharm. Rundschau.
2) Monatsh. für pract. Derm. d. Therap. Monatsh. 1899, No. 4.
3) ebenda, No. 25.



bisher gebräuchlichen Zinntuben. Diese Glastuben sind gleichzeitig gegen Chemikalien indifferente Salbengefässe und können stets wieder gefüllt werden, sind auskochbar, durchsichtig und graduirbar. Sie sind billig und passen an jedes Instrument, das wie Salbenspritzen, Tripperpistolen u. s. w. mit Salbe gefüllt werden soll.

Quecksilberbestimmung in Salbe. Ivanhoe Ceruti[1]) empfiehlt folgenden Umweg: Er versetzt 10 g der Salbe erst mit 100 g klarem benzinlöslichen Vaselinöl, erwärmt in einer Porzellanschale bis 100°, lässt erkalten und absetzen, giesst die flüssige Fettschicht ab, versetzt den Rest nochmals mit 50 g Vaselinöl und wiederholt die Operation nochmals. Der Rückstand wird jetzt erst so lange mit Benzin ausgezogen, bis es ablaufend keinen Fettfleck auf Fliesspapier hinterlässt. Die Resultate, die Ceruti erhielt, lassen die Methode empfehlenswerth erscheinen.

Unguentum Hydrargyri cinereum. Zusätze von Färbemitteln sucht O. van Schoor[2]) in folgender Weise auf: 10 g Salbe kocht man in einem Schälchen mit 50 g einer 10%igen Magnesiumsulfatlösung, lässt das Quecksilber im Scheidetrichter absitzen, bringt es in eine Porcellanschaale und verdampft es über freier Flamme; im Rückstande bleiben dann die Fälschungsmittel.

Wiedergewinnung von Quecksilber aus ranzig gewordener grauer Salbe; von Russwurm[3]). Erhitzt man verdorbene graue Salbe auf ihren Schmelzpunct oder darüber hinaus, so scheidet sich das Quecksilber nicht als flüssiges Metall, sondern in Form einer Paste ab, welche anscheinend aus einem Gemisch von Quecksilber, fettsaurem Quecksilber und Fett besteht. Man kann ohne Schwierigkeit das flüssige Fett von dieser Paste abgiessen. Will man aus letzterer das Quecksilber in reiner Form gewinnen, so kocht man dieselbe mit einem Ueberschuss von 5%iger Natronlauge. Schon nach wenigen Minuten ist die Abscheidung des flüssigen Quecksilbers vollendet. Die weitere Reinigung geschieht einfach durch Waschen mit Wasser zur Entfernung von Alkali und Seife und durch Filtriren des zuvor mit Fliesspapier getrockneten Metalles.

Darstellung von Unguentum Hydrargyri flavi. Die im vorigen Jahre gemachten Vorschläge vermehrte J. W. Sturmer[4]) durch einen neuen, welcher dahin geht, das gelbe Quecksilberoxyd erst mit wenig Alkohol feinzureiben, dann wenig Vaselin zuzugeben und zu reiben, bis der Alkohol vollkommen verdunstet ist und erst zuletzt die ganze Menge Vaselin zuzumischen. Die auf diese Weise erhaltene Salbe soll allen Ansprüchen der Augenärzte genügen und unbegrenzt haltbar sein.

Veränderung gelber Quecksilbersalbe. Von H. Benyschek[5]) wurde berichtet, dass eine aus gelbem Quecksilberoxyd und weissem

1) Boll. chimic. farmac. 1899, S. 7.
2) Genter Congress 1898.
3) Pharm. Centralh. 1899, S. 516.
4) Amer. Drugg. 1899, No. 438.
5) Pharm. Post 1899, 38.

Vaselin bereitete Salbe, in einer Thonkruke aufbewahrt (Kassenrecept), nach einiger Zeit von der Gefässwandung aus missfarbig geworden war, trotz erwiesener Reinheit der Salbenbestandtheile. Eine Prüfung der Kruke ergab nach dem Auskochen mit 30 %iger Essigsäure einen geringen Gehalt an Blei, Mangan und Schwefel. Diese Stoffe dürften die Veränderung der Salbe herbeigeführt haben (Controlversuche verliefen ebenso), und befürwortet Verf., die Thonkruken in der Receptur ganz zu vermeiden, umsomehr als solche für den Apotheker wie für den Arzt unangenehme Vorkommnisse keine Seltenheit sind.

Ueber Jodoformsalben äusserte sich Barnouvin [1]) dahin, dass es sich empfehlen dürfte, dieselben immer mit Adeps darzustellen und nicht mit Vaselin. Es ist ja eine bekannte Thatsache, dass durch den Einfluss von Licht und Luft infolge der Abscheidung von Jod die Jodoformsalben sich bald mehr oder weniger braun färben. Diese störende Färbung lässt sich ohne Zusatz von Thiosulfat vermeiden, wenn man als Salbengrundlage ein Fett nimmt, welches im Stande ist, das ausgeschiedene Jod chemisch zu binden. Schweineschmalz addirt bekanntlich Jod, wird also innerhalb gewisser Grenzen diesen Anforderungen entsprechen.

Die Darstellung von Unguentum leniens geschieht nach Loos am besten, wenn man unter Beobachtung gewisser practischer Winke dem geschmolzenen, klaren Fettgemisch das erwärmte Wasser auf einmal zusetzt und bis zum Erkalten rührt. Birnbaum dagegen giebt dem bekannten (etwas langwierigen) Verfahren des Abreibens der erstarrten Salbengrundlage und allmählichen Wasserzusatzes den Vorzug [2]).

Vina.

Ueber Verwendung von Südweinen zur Bereitung von galenischen Präparaten. Bericht der Weincommission des Vereins der Apotheker Berlins; von M. Holz [3]).

Die *Darstellung und Prüfung von Chinawein und Chinaeisenwein* behandelte Weinedel [4]) in ausführlicher Weise.

Vinum Ipecacuanhae (Ph. Brit.). Die unter Acetum Ipecacuanhae angeführte Methode schlagen Farr und Wright auch für den Ipecacuanha-Wein vor, während Naylor und Bryant den Alkaloïdgehalt folgendermaassen ermitteln: 100 cc Wein werden auf 100 cc eingedampft, der Rückstand mit wenig Kieselguhr verrieben und dann nach ihrer bei Extract. Ipecacuanh. liq. angegebenen Methode [5]) weiter verfahren; es wurden erhalten 0,06 bis 0,08 g Alkaloïde.

---

1) Répert. de Pharm. 1899, No. 8. 2) Pharm. Ztg. 1899, No. 58 u. 59.
3) Apoth. Ztg. 1899, 332. 4) Pharm. Ztg. 1899, No. 33.
5) siehe unter „Extracta“.



Verbandstoffe.

Zusammenlegbarer Carton für Verbandstoffe in Rollenform. Dieser neuartige billige Carton ist mit einer Zwischenwand versehen, welche das Innere desselben in zwei Räume theilt, derart jedoch, dass zwischen diesen noch eine schmale Oeffnung bleibt. Der untere Raum ist zur Aufnahme der Stoffrollen bestimmt, welche vor dem Verbinden der Stirnseiten in diesen eingelegt wird; das etwas abgewickelte Rollenende hingegen kommt in den oberen Raum zu liegen, indem man es durch die Oeffnung des unteren Raumes hindurch zieht und oben umlegt. Das Ganze wird beim Nichtgebrauch durch einen Deckel in geeigneter Weise staubdicht verschlossen. Sobald der Deckel geöffnet ist, lässt sich das freiliegende Ende des Stoffes ohne Weiteres von der Rolle abwickeln, so dass man Stückchen von beliebiger Länge abschneiden kann. Die Rolle selbst bleibt hierbei unberührt im unteren Raume liegen, sie wird dauernd, also auch während des Gebrauches, von der Zwischenwand des Cartons überdeckt und hierdurch gegen Beschmutzung geschützt. Nach jedesmaligem Gebrauche wird das Rollenende wieder im oberen Raume umgelegt und durch den Deckel verschlossen. Diese Cartons werden für Watte und Gaze in verschiedenen Grössen bis zur Aufnahme von 1000 g Watte hergestellt. Lindner & Co.-Chemnitz, D. R. G. M. 122486.

Zur Prüfung der Verbandwatte und zur Unterscheidung guter und schlechter Sorten lässt sich neben den bekannten Merkmalen auch der Widerstand heranziehen, welchen die Watte einem bestimmten Druck entgegensetzt, also gewissermaassen die Elasticität der Watte. Dabei gilt die Regel, dass sich Verbandwatte aus reiner amerikanischer Baumwolle bedeutend weniger leicht zusammendrücken lässt als beispielsweise solche, die aus Baumwollabgängen fabricirt worden ist. Gute Watte nimmt also unter gleichem Druck ein grösseres Volumen ein, als weniger gute [1]).

Fixiren flüssiger Desinfectionsmittel auf Geweben. Das Gewebe wird zunächst eine Zeit lang in einer Seifenlösung gekocht, alsdann getrocknet und hierauf mit einer ein Antisepticum, z. B. Cresol, Phenol oder Creosol enthaltenden Zinkchloridlösung eine Metallseife auf dem Gewebe erzeugt, welche das Antisepticum auf die Faser und in ihrem Innern fixirt. Das Tuch wird nach der Tränkung leicht ausgedrückt und soweit getrocknet, dass es sich feucht anfühlt. Die infolge der Verwendung des wasseranziehenden Chlorzinks stets etwas feucht bleibenden Tücher sollen als antiseptische Umhüllungen oder als antiseptische Wischtücher Benutzung finden. D. R.-P. 101756. K. Geiringer, Wien [2]).

Hydromise Watte; von Knopf [3]). Zum Schutze des Mittelohrs gegen Feuchtigkeit bei perforirtem Trommelfell wurde bisher empfohlen, den Gehörgang vor dem Baden oder Waschen mit

1) Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, 20.
2) Durch Chem. Ztg. 1899, S. 275. 3) Ther. Monatsh. 1899, S. 521

einem Wattepfropf zu verstopfen, der mit Oel getränkt oder mit einer Salbe bestrichen ist. Diese Methode hat aber mancherlei Schattenseiten. Der fettgetränkte Pfropf ist für die Schallwellen ziemlich schwer durchgängig, ferner können sich im Porus Fettsäuren bilden und Eczem veranlassen etc. Diesen Uebelständen soll nun die „hydromise“ Watte abhelfen. Die Fasern dieser Watte enthalten genügend Fett, um kein Wasser durchzulassen. Die Verbandstofffabrik von Gustav Lippmann, Einsiedel bei Chemnitz, stellt die Watte auf Veranlassung des Verf. her; sie hat ihr eine Färbung gegeben, die als hellapricosenfarben oder fleischfarben zu bezeichnen ist.

Ueber die Veränderung einer Jodoformgaze; von P. Rouvet[1]). Jodoformgaze war nach dem Imprägniren und Trocknen in geöltes Pergamentpapier verpackt worden. Mehrere solcher Packete (5 m) waren dann zusammen mit einer zweiten Umhüllung von geöltem Pergamentpapier versehen und in einer Blechbüchse von galvanisirtem Eisen aufbewahrt worden. Diese Art der Aufbewahrung bewährte sich jedoch nicht. Das Pergamentpapier wurde sehr stark angegriffen. Beim Oeffnen der Büchse constatirte Verf. nach Entfernung der äusseren Pergamentpapierhülle einen fauligen Geruch. Das Pergamentpapier war dunkelbraun, an einigen Stellen durch Rost angegriffen, auf der Innenseite bemerkte man kleine glänzende Krystalle. Die Jodoformgaze war blassgelb, das Gewebe zeigte keine Veränderung. Bei der Untersuchung fand Verf. das Jod auf dem Pergamentpapier als solches und in der Form von Jodiden mit Spuren von Jodaten vor. Die glänzenden Krystalle bestanden aus Jodzink. Die Zersetzung des Jodoforms scheint auf eine fehlerhafte Bereitung der Gaze zurückzuführen zu sein oder auf die Gegenwart eines reducirenden Körpers, wie solcher in dem Harze, welches man zum besseren Haften des Jodoforms zusetzt, gegeben ist. Auch das Oel, mit welchem das Pergamentpapier getränkt wurde, dürfte hierbei eine Rolle spielen. Verf. schlägt vor, an Stelle von Elemiharz, wie es F. Gay vorschreibt, Guttapercha zu nehmen und das geölte Pergamentpapier durch paraffinirtes Pergamentpapier zu ersetzen.

Darstellung von Wismutbrandbinden. Die Wismutbrandbinden nach Bardeleben werden in der Weise hergestellt, dass ein Gemisch gleicher Theile von Wismutsubnitrat und Stärkemehl (wie bei Herstellung der Gipsbinden) in trockene Mullbinden eingerieben wird. Wenn das Wismutsalz auf diese Weise nicht fest genug haftet, empfiehlt die Pharm. C.-H. mit Eiweiss als Bindemittel Versuche in folgender Weise anzustellen: 1 Th. trockenes Eiweiss wird in 20 Th. Wasser gelöst und die Lösung durch Mull geseiht; mit dieser Lösung werden 10 Th. Wismutsubnitrat fein verrieben, dann wird das Gemisch mit 30 Th. Wasser verdünnt. Nun wird ein Streifen hydrophiler Mull unter einem eisernen Lineal hinweggezogen und dicht vor dem Lineal die Eiweisswis-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1899, S. 166.

mutsalzmischung auf den Mull gegossen (nach Art der Herstellung von gestrichenem Heftpflaster). Die auf diese Weise mit Wismutsubnitrat beladene Mullbinde wird bei gewöhnlicher Temperatur, höchstens bei 40° getrocknet.

Unter dem Namen *Sanoderma* bringt die Firma Gebr. Koch, Fabrik medicinischer Verbandstoffe in Münster i. Westf., eine sterilisirte, keimfreie Wismutbrandbinde in den Handel, die im Gegensatz zu den bisher gebräuchlichen, mit Glycerin imprägnirten und mit nicht einwandfreien Zusätzen von Amylum oder Zinkoxyd und Talcum hergestellten Binden, nur aus gleichen Gewichtstheilen hydrophil. Mull und Bismut. subnitric. besteht. Diese Binden haben den Vortheil, dass das Wismut beim Auflegen sofort mit der ganzen Wunde in Berührung kommt und dass sie infolge ihrer grossen Aufsaugungsfähigkeit das Wundsecret schnell aufnehmen und an die überliegende Watte abgeben [1]).

Elastische Pflasterbinde, Ersatz des Suspensoriums. D. R.-P. No. 100603 von Karl Gerson in Berlin. Ein federnder Stoff ist auf der einen Seite mit Pflastermasse bestrichen und auf einer oder beiden Seiten mit einem Fransenrand versehen, um Reizungen der Haut zu vermeiden. Die mit Pflastermasse bestrichene Seite des Stoffes ist vor dem Gebrauch mit einem Gazestreifen bedeckt.

Die Verwendung von *Holzstoff zu therapeutischen Zwecken* wurde von T. Gordon [2]) empfohlen. Der Holzstoff kommt in Deutschland entweder in Kuchen, oder in Platten, oder in Form eines groben Pulvers in den Handel. Man findet ihn ferner in mit schwefliger Säure gebleichtem und in ungebleichtem Zustande. Der ungebleichte Holzstoff ist für pharmaceutische Zwecke vorzuziehen und wird zu hygienischen Binden u. dergl. bekanntlich bereits verarbeitet. Die Platten, deren Dicke sehr verschieden ist, dürften sich am besten zur Verwendung am Krankenbett eignen. Man braucht nur ein entsprechend grosses Stück abzuschneiden oder abzubrechen, in heisses Wasser zu tauchen und sich möglichst vollsaugen zu lassen. Dann wird dasselbe wenn nöthig noch entsprechend geformt, auf die leidende Körperstelle aufgelegt und mit etwas Musselin oder anderem Stoff überbunden. Ist die Masse erkaltet, so presst man den Holzstoff gut aus, lässt ihn wieder mit heissem Wasser vollsaugen und hat sofort wieder einen neuen Umschlag aus dem gleichen ursprünglichen Material. Natürlich kann man dem Wasser auch irgendwelche etwa wünschenswerthe Arzneimittel zusetzen. Ebenso lässt sich die Masse auch leicht sterilisiren. Sollen kalte Umschläge gemacht werden, so behandelt man den Holzstoff mit Eiswasser. Holzstoff absorbirt ebenso wie Wasser geschmolzene Salben, fette Oele u. s. w. Es liegt desshalb der Gedanke nahe, ihn auch als Mittel zur Anwendung solcher Arzneizubereitungen zu gebrauchen, z. B. bei der Behandlung von Wunden zur Application von Carbolöl oder irgend einer antiseptischen Salbe, wobei jedes Schmieren infolge

1) Apoth. Ztg. 1899, 694. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1899, 11.

der Aufsaugungsfähigkeit des Holzstoffes vermieden wird. Ebenso lässt er sich in Pulverform mit Pflastern, Salben, wässerigen Lösungen u. dergl. unschwer zu einer beliebig geformten, weichen Masse vereinigen, die z. B. zu Tampons gebraucht werden kann. In der Wundbehandlung lässt sich der Holzstoff ferner sowohl als Streupulver, als auch an Stelle von Charpie, Baumwolle u. dergl. verwenden. Man braucht nur das Pulver durch kurzes Erhitzen zu sterilisiren und hat sofort ein aufsaugefähiges, vollkommen neutrales Wundpulver. Ist der Holzstoff in Pulverform nicht vorhanden, so schabt man leicht die nöthige Menge Pulver von einer Platte ab.

Strohkohle als Verbandmaterial. Im japanisch-chinesischen Kriege war seitens der Japaner Strohkohle als Verbandmaterial versucht worden. In Frankreich sind Versuche mit Strohkohle angestellt worden, welche Folgendes ergeben haben. Die beste Strohkohle wird erhalten durch langsames Verbrennen des Strohes in einer Blechkiste. Das Stroh ist sorgfältig der Länge nach in eine Blechkiste zu schichten, worauf das Feuer an die unteren Schichten gelegt wird. Durch sorgfältiges Umrühren bewirkt man, dass die Verkohlung gleichmässig verlaufe; dann wird die Kiste bedeckt und bis zum Erkalten stehen gelassen. Die Kohle wird dann sortirt, von nicht verkohlten Theilen und Fremdkörpern befreit, und vorsichtig in Verbandkissen gefüllt. Die verkohlten Strohhalme müssen möglichst parallel liegen, weil sie sonst vom Patienten unangenehm empfunden werden. Die Strohkohlenverbände sind härter als Watteverbände und lassen auf Wunden einen schwarzen und pulverförmigen Belag zurück, der nur durch wiederholtes Waschen mit Wasser entfernt wird. Die Strohkohlenverbände bieten keinen Vortheil gegenüber den Watteverbänden, sie sind als Nothverbandmaterial sehr schätzenswerth [1]).

Zur *Wiederherstellung klebender Oelleinewand* empfehlen Schneider und Russwurm [2]) eine Behandlung mit Kalkwasser, nachdem sie festgestellt hatten, dass das Klebrigwerden der Leinewand wahrscheinlich auf Bildung freier Fettsäuren zurückzuführen ist. Stärkere Basen wie Alkalien oder Ammoniak lösten die Oelschicht auf, während Kalkwasser unter Bildung von Kalkseife jede Klebrigkeit ohne Beschädigung des Stoffes aufhob.

Mercolintschurz. Der nach den Angaben von Blaschko durch P. Beiersdorf & Co., Chemische Fabrik, Hamburg-Eimsbüttel hergestellte und in den Handel gebrachte Mercolintschurz besteht aus einem parchentartigen, nicht fettenden und nicht klebenden Gewebe; er enthält metallisches Quecksilber in einer derartigen Vertheilung, dass es während des Gebrauches leicht verdunstet und so vom Patienten aufgenommen wird. Bei vorschriftsmässigem Tragen des Schurzes auf der Brust zeigt sich die Hg-wirkung nach wenigen Tagen; sie ist eine besonders milde

1) Corresp.-Bl. f. Schweiz. Aerzte 1899, 575.
2) Pharm. Centralh. 1899, 515.

und gefahrlose. Das Verfahren ist daher speciell bei Wiederholungscuren, Zwischencuren und bei allen den Patienten indicirt, welche eine bequeme und unauffällige Cur gebrauchen wollen, umsomehr, als auch ein Beschmutzen des Körpers und der Leibwäsche vollkommen vermieden wird. Der ungefähr 10 g betragende Hg-gehalt eines Mercolintschurzes No. 1 ist nach ca. 4 wöchentlichem Gebrauche erschöpft. Mercolintschurz No. 2 mit ca. 25 g Hg und Mercolintschurz No. 3 mit ca. 50 g Hg können länger gebraucht werden, ehe sie erschöpft sind. Die Mercolintschurze sind in den Apotheken gegen ärztliche Verordnung erhältlich. Dauer und Art der Anwendung sind von der Form der Krankheit abhängig und ebenfalls genau vom Arzt zu bestimmen. Soll der Schurz nicht dauernd (Tag und Nacht) getragen werden, so muss er in der Zwischenzeit in Wachspapier verpackt in der Dose aufbewahrt werden. Der Mercolintschurz wird auf dem blossen Körper getragen und in der Weise angelegt, dass man den Flanell, gleichgiltig mit welcher Seite, auf der Brust ausbreitet, dann die beiden Bänder über die Schultern führt, auf dem Rücken kreuzt und durch die beiden unteren Schlaufen zieht, um sie schliesslich, mässig fest gezogen, auf dem Rücken zu einer Schleife zusammenzubinden.

Die *Darstellung von Englisch Pflaster* wurde von Fr. Burghardt[1]) ausführlich beschrieben.

Als Ersatz für englisches Pflaster wird durch Koller[2]) ein antiseptisches Klebpapier empfohlen, wie es in manchen Gegenden bekanntlich schon eingeführt ist. Die Klebmasse stellt man aus 1 g Salicylsäure, 45 g arabischem Gummi und 55 g destillirtem Wasser her und setzt, um das Abspringen der Masse zu verhüten und das Papier geschmeidig zu machen, 2—3 g Glycerin zu. Mit der fertigen Lösung werden die einzelnen Bogen des Seidenpapieres auf einer Holzunterlage mit einem breiten, flachen Pinsel auf einer Seite bestrichen. Die fertigen, gleichmässig gestrichenen Papierbogen werden im Winter in der Nähe des geheizten Ofens, im Sommer an der Luft trocknen gelassen und dann geschnitten und verpackt.

Aufbewahrung sterilisirter Nähseide. Mit einer wirklich practischen Neuheit in der Aufbewahrung und Abgabe chirurgischer Nähseide haben Emil Scala und Norbert Swoboda[3]) ärztlichen Kreisen einen Dienst erwiesen. Die Nähseide befindet sich in einer spitz auslaufenden zugeschmolzenen Glasröhre, in welches sie bei 120° C. sterilisirt wird. An dem Ende des Fadens befindet sich ein dünner Platindraht, welcher in dem Rohr eingeschmolzen ist, und vermittelst dessen nach dem Abschneiden der Glasspitze der Faden herausgezogen wird und leicht in die Nadel eingefädelt werden kann. Da die Nähseide vollständig steril und bei der Entnahme aus der Glasröhre jede Berührung mit den Händen

1) Pharm. Ztg. 1899, 127. 2) Pharm. Rundsch.
3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1899, 498.

und somit eine Infection vollständig ausgeschlossen ist, so dürften medicinische Kreise diese Erfindung mit Freuden begrüssen.

Zur Catgutfrage; von Minervini[1]). Verf. hat eine grosse Reihe von Versuchen über Festigkeit, Sterilität und Resorbirbarkeit des Catguts angestellt. Für die Festigkeit des Catguts ist der gefährlichste Feind das Wasser. Erhärtende Substanzen vermögen dem Catgut eine gewisse Resistenz gegen das Wasser zu verleihen, wie Formalin und Chromsäure. In den indifferenten Flüssigkeiten, deren Siedepunct unter 100° ist, wie Alkohol, Chloroform, Aether, conservirt sich das Catgut unendlich lange bei normaler Temperatur; auch beim Abkochen verändert es sich nicht, vorausgesetzt, dass diese Flüssigkeiten wasserfrei sind. In den indifferenten Flüssigkeiten, deren Siedepunct über 100° ist, Terpentinöl, Xylol, Glycerin, Fett, conservirt sich das Catgut bei normaler Temperatur auch unendlich lange, bei höherer Temperatur wird es aber zerbrechlich wegen des in ihm vorhandenen Wassers; wird es vollständig entwässert, so verändert es sich bis zu 150—160° C. nicht. Beim Sterilisiren zeigte es sich, dass sowohl die Trockenhitze wie die Erwärmung in indifferenten Flüssigkeiten die im Catgut vorhandenen Keime nur bei einer einige Stunden andauernden Temperatur von 140—150° abtödten. Eine absolute Sterilität gaben bei genügend langer Einwirkung die Verfahren mit Sublimat, Formalin, Chromsäure und Wachholderöl. Die Resorption des Catguts geschieht im allgemeinen nicht so schnell, wie von vielen behauptet wird. Das antiseptische Catgut ist weniger resorbirbar als das aseptische.

Sterilisirung von Catgut. Frederich[2]) empfiehlt folgendes Verfahren: Das Catgut wird in einfacher Lage dicht auf eine Glasplatte (Objectträger) gewickelt und die beiden Enden fest verknotet: Die mit Catgut bewickelte Glasplatte wird in eine 3%ige Formaldehydlösung gelegt, wodurch das Catgut weniger sterilisirt als vielmehr gehärtet werden soll. Die Formaldehydbehandlung dauert bei feinster Sorte eine Stunde, bei gröberen Sorten 3 bis 7 Stunden; zu lange Formaldehydbehandlung macht das Catgut brüchig. Hierauf wird das Catgut zur Entfernung des Formaldehyds ebenso lange in fliessendem Wasser gewaschen, schliesslich ¼ Stunde in Wasser gekocht. Aufbewahrt wird das nun durch Hitze sterilisirte Catgut in einem Gemisch von starkem Alkohol und 8 bis 10% Glycerin.

Gelatoïdcatgut und Gelatoïdnähseide. Thomalla ist es jetzt gelungen, das mit Formalingelatine zubereitete „Gelatoïdcatgut", welches durch antiseptische Wirkung besonders ausgezeichnet ist, so herzustellen, dass es sowohl zur Unterbindung von Arterien, als auch zum Nähen von Wunden ausgiebigste Verwendung finden kann (ebenso die „Gelatoïdnähseide"); die Festigkeit des in Carbolöl aufbewahrten Catguts erreicht das Gelatoïdcatgut nicht

1) Dtsch. Ztschr. f. Chir. LIII, 1. u. 2. H.
2) Corresp. Bl. f. Schw. Aerzte 1899, 574.

ganz, bei gleichmässigem, also nicht ruckweisem Zuge kann aber schon grössere Gewalt angewendet werden, ohne ein Zerreissen des Catguts befürchten zu müssen. Die Nähmaterialien können trocken, in Pergamentpapier oder aseptischer Gaze eingewickelt, vom Arzte bei sich getragen werden, für alle Fälle ist aber zum Aufbewahren der Thomalla'sche Taschensterilisator — dieser wie auch das Gelatoïdnähmaterial durch Paul Hartmann in Heidenheim i. W. beziehbar — zu empfehlen, in dessen unterem Raume eine Formalinpastille oder ein mit 2 %iger Formaldehydlösung getränkter Wattebausch eingelegt wird; man bringe jedoch nicht mehr Gelatoïdcatgut in den Sterilisator, als ungefähr den Vorrath für eine Woche, weil eine längere Einwirkung von Formaldehyddämpfen das Nähmaterial brüchig macht. Für Kliniken und Sprechzimmer werden grössere Sterilisatoren geliefert, in welchen das Catgut oder die Nähseide auf durchlöcherte Glasplatten zu liegen kommen.

Celluloïdzwirn als chirurgisches Nähmaterial empfiehlt Pagenstecher[1]) an Stelle des bekannten Catgut. Nach dem der Firma Lütgenau & Co. in Krefeld patentirten Verfahren wird bester englischer Zwirn zur Entfettung und ersten Sterilisirung eine halbe Stunde in 1 %iger Sodalösung gekocht, in kochendem Wasser ausgewaschen und rasch in sterilen Tüchern in heisser Luft getrocknet. Jetzt folgt die Imprägnirung mit der Celluloïdlösung und die Glättung der Fäden. Die definitive Sterilisirung erfolgt im strömenden Dampf und wird am besten zugleich mit dem Verbandmaterial im grossen Desinfector vorgenommen, wobei zweckmässiger Weise nur der Tagesbedarf gedeckt wird. Natürlich kann auch Trockensterilisation angewandt werden. Die nöthige Hitze schadet dem Material nicht, die Fäden backen auch nicht aneinander. Die Aufbewahrung geschieht trocken oder in Sublimatalkohol.

1) D. Med. Wchschr. 1899, Ther. Beil. No. 4.

V. Medicinische Chemie.

Klärung von Harn durch Kieselguhr; von O. Schweissinger[1]) Man giebt auf das Filter eine kleine Messerspitze Kieselguhr (weisse, sogenannte calcinirte Waare) und giesst den Harn ohne Vorbereitung auf das Filter; selbst die feinsten Bacterientrübungen, welche sonst durch kein Mittel zu entfernen sind, werden durch diese Filtration beseitigt, ja, es gelingt, den so filtrirten Harn nach Hinzufügung eines Körnchens Thymol in klarer Form aufzubewahren, was ja zuweilen von Werth sein kann.

Ferner leistet Kieselguhr vorzügliche Dienste zur Abscheidung bezw. Trennung der mucinähnlichen Substanz (des Mucins) von denjenigen Spuren Eiweiss, welche als physiologisch au genommen werden. Versetzt man den vorher durch Kieselguhr filtrirten Harn mit $^1/_5$ seines Volumens verdünnter Essigsäure, so entsteht in weitaus den meisten Fällen auch in normalen Harnen eine Trübung, filtrirt man nun durch ein neues Filterchen mit Kiesel und versetzt das völlig klare Filtrat mit gleichem Volu, Spiegler-Jolles' Reagens, so erhält man nun eine Trübung, das physiologische Eiweiss anzeigen würde. Verf. bemerkt, da er nach Abscheidung der mucinähnlichen Substanz in obiger Wei nur sehr selten eine geringe Trübung von Eiweiss erhalten konnt und dass daher die Angabe Mörner's, es handle sich bei den geringen Trübungen des Spiegler'schen Reagens nicht um Eiweis sondern eben um die mucinähnliche Substanz (Chondroalbumin, Nucleoalbumin), richtig scheint.

Ueber das Reductionsvermögen der Harne. Nach H. Hélier[2]) werden 10 cc Harn zu 10 cc conc. Schwefelsäure gegeben, dann eine Permanganatlösung, welche in 1 Liter 6,36 g Permanganat enthält, tropfenweise bis zur bleibenden Rosafärbung zugesetzt, und die Anzahl n der verbrauchten cc abgelesen. Diese Zahl würde das Reductionsvermögen darstellen, wenn der Harn normale Concentration besässe. Normal ist die Concentration eines Harnes,

1) Pharm. Centralh. 1899.
2) Chem. Ztg. 1899, 600.

der 20 g Harnstoff in 1 Liter enthält. Sind in dem untersuchten Harne nur m g Harnstoff in 1 Liter, so ist das Reductionsvermögen gegeben durch die Formel: $P = 20 \frac{n}{m}$. Man bedarf also zur Messung des Reductionsvermögens zweier Operationen, der Bestimmung des Permanganatverbrauchs und der Harnstoffmenge, die beide am Krankenbett ausgeführt werden können.

Eine Methode zur Bestimmung der reducirenden Kraft des Harns, des Blutes und anderer Körperflüssigkeiten; von Heinr. Rosin[1]). Die bekannte Thatsache, dass Methylenblau durch reducirende Substanzen unter Sauerstoffabgabe farblos wird, aber sehr leicht bei Anwesenheit von Sauerstoff die ursprünglich blaue Farbe wieder annimmt, allerdings unter theilweiser Bildung anderer Farben, worüber später berichtet werden soll, hat Verf. benutzt zur Bestimmung der reducirenden Kraft des Harns. Er verfährt folgendermaassen. In ein Erlenmeyer-Kölbchen von 100 cc Inhalt werden 25 cc des um das 5fache verdünnten, nur noch schwach gelb gefärbten Harns gegossen und 1 cc officinellen Liqu. Kal. caust. hinzugefügt. Sodann wird Paraffinum liquidum in etwa 3facher Höhe über die Mischung geschichtet und das Ganze vorsichtig bis nahezu zum Sieden erhitzt. Man muss dafür sorgen, dass die Luft völlig abgeschlossen bleibt, es dürfen also weder Luft noch Flüssigkeitsblasen an die Oberfläche der Paraffinschicht geschleudert werden. In die erhitzte Flüssigkeit fügt man aus einer Bürette, deren Abflussrohr unter die Paraffinschicht taucht, 1 cc einer Methylenblaulösung (Chlorhydrat) von 1 : 3000 hinzu, während man die Flüssigkeit weiter erhitzt. Nach wenigen Sekunden ist die blaue Farbe stets verschwunden. Jetzt lässt man aus einer anderen Bürette in die stets weiter erwärmte, aber vor dem Sieden behütete Flüssigkeit soviel von einer n/100-Kaliumpermanganatlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit eben beginnt, einen blaugrünen Schimmer zu bekommen. Aus den verbrauchten cc Permanganatlösung wird der Verbrauch an Sauerstoff berechnet. Dieser giebt die reducirende Kraft des Harns an. Zur gleichmässigen Vertheilung der Permanganatlösung bedient man sich eines Glasstabes, mit dem man natürlich sehr vorsichtig umrühren muss, der auch nicht mehr aus der Flüssigkeit herauszunehmen ist. — Die Methode lässt sich auch für andere Excrete und Secrete, für Blutserum, Mageninhalt, Schweiss etc. benutzen.

Ueber die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Harn. Die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Harn in der Kälte wurde schon früher von S. Cotton eingehend studirt. Er fand dabei, dass ersteres stark oxydirend wirkt, wenn letzterer viel Mikroorganismen enthält, und er glaubt, dass diese Reaction einen Anhalt bieten könne, um die Art der Mikroben zu erkennen, da letztere sich nicht alle gleich gegenüber diesem Oxydations-

1) Münch. med. Wochenschr. 1899, S. 1456.

mittel verhalten. In neuerer Zeit hat derselbe Forscher die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Harn bei höherer Temperatur einer genaueren Untersuchung gewürdigt. Er fand dabei, dass, wenn man das normal im Harne befindliche Aceton vorher durch Destillation entfernt und sodann den Rest des Harnes mit Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme behandelt, dass dann wieder reichliche Mengen von Aceton darin nachzuweisen sind. Ueber die Ursache des Auftretens von diesem kommt der Autor zu dem Schlusse, dass es ein regelmässiges biologisches Abscheidungsproduct ist, dass es so durch Oxydation vieler Substanzen wie Citronensäure, Weinsäure, Kohlehydrate, Eiweisskörper und Fette und anderer Substanzen, welche von dem Menschen durch verschiedene Nahrungsmittel aufgenommen werden, entsteht. Am meisten ist es im Harne enthalten, jedoch auch in anderen Flüssigkeiten des Organismus kann man es antreffen; selbst in den Respirationsgasen gelang sein Nachweis. Bei Diabetikern ist sein starkes Auftreten im Urin bekannt. Durch alkalische Diät wird es vermehrt und unter dem Einflusse des Hungers tritt es zurück. Jedoch der normale Harn kann auch noch andere ketonartige Producte enthalten und da dieselben ebenfalls die Jodoformreaction geben, so ist bei der Anwendung letzterer dieser Umstand zu berücksichtigen [1]).

Bestimmung der diabetischen Zucker durch den Polarimeter, durch den Reductionscoëfficienten und durch die Gährung; von Frédéric Landolph [2]). Der bei Diabetes im Harn erscheinende Zucker kommt in mindestens drei verschiedenen Formen vor. 1. Zucker, dessen Reductionsvermögen für Fehling'sche Lösung gleich gross, eher noch geringer, wie das des Traubenzuckers ist. 100 g dieses Zuckers entsprechen 220 g Kupferoxyd. Die Fehling'sche Lösung färbt sich bei der Reduction gelb, das Kupferoxydul bleibt in der Flüssigkeit suspendirt und erschwert dadurch die Titration, wenn es die Beendigung derselben nicht völlig unmöglich macht. Die durch den Polarimeter ermittelte Zuckermenge ist die gleiche, wie sie durch Titration mit der Fehling'schen Lösung erhalten wird. Das Gesichtsfeld im Pfister-Streit'schen Polaristrobometer ist intensiv gelb gefärbt. Eine Bestimmung der durch Gährung entstehenden Kohlensäure ergiebt die gleiche Zuckermenge, wie die Titration und die Polarisation. Der Zucker ist stark thermo-optisch negativ, d. h. sein Drehungsvermögen wird durch Erhitzen vollkommen oder doch zum grössten Theil zerstört, eine Erscheinung, die sich in gleicher Weise auch beim Aufbewahren nach kürzerer oder längerer Zeit zeigt. Diese Art von Zucker kann eigentlich nicht als sogenannter diabetischer Zucker betrachtet werden. 2. Diabetischer Zucker, der $1^1/_2$ mal stärker reducirt, wie Traubenzucker. 100 g dieses Zuckers entsprechen genau 330,75 g Kupferoxyd. Auf polarimetrischem Wege

1) Journ. de Pharm. et de Chim. [6] 10, p. 193.
2) Compt. rend. 127, 765—767.

wird bedeutend weniger Zucker ermittelt, wie durch Titration. Das Gesichtsfeld im Pfister-Streit'schen Polaristrobometer ist intensiv roth. Die durch Gährung erhaltene Kohlensäuremenge entspricht, gleich nach der Gährung gemessen, welch letztere immer nach 9 Stunden beendigt ist, der durch Reduction gefundenen Zuckermenge, während das nach 2, 3 oder 4 Tagen sich ergebende Kohlensäurevolumen im Einklang mit der durch Polarisation ermittelten Zuckermenge steht. Dieser Zucker ist thermo-optisch constant. Die Reduction der Fehling'schen Lösung erfolgt durch diesen Zucker sofort; das sich schnell absetzende Kupferoxydul ist lebhaft roth gefärbt und die überstehende Flüssigkeit farblos und klar. Dieser Zucker stellt einen bestimmt ausgeprägten wirklichen diabetischen Zucker dar. 3. Diabetischer Zucker, der zweimal stärker reducirt, als Traubenzucker. 100 g dieses Zuckers entsprechen genau 441 g Kupferoxyd. Durch den Polarimeter wird um die Hälfte weniger Zucker ermittelt. Das Gesichtsfeld im Pfister-Streit'schen Polaristrobometer ist violett. Die Zuckerbestimmung durch Gährung liefert die gleichen Resultate, wie bei Zucker 2. Das sich bei der Reduction der Fehling'schen Lösung ebenfalls sofort absetzende Kupferoxydul ist dunkel violettroth gefärbt. Der Zucker ist deutlich thermo-optisch positiv. Er ist der diabetische Zucker par excellence und jener, der die acute Diabetes charakterisirt. Harn, der diese letzte Art Zucker enthält, wird bedeutend seltener angetroffen, als solcher, in dem Zucker 1 und 2 vorkommen.

Charakterisirung des Zuckers aus dem Harn von Diabetikern; von le Goff[1]). Zur endgiltigen Entscheidung der Frage, ob die im Harn der Diabetiker auftretende Glukose identisch mit der d-Glukose sei, hat Verfasser folgenden Weg eingeschlagen: 4 Liter Harn eines Diabetikers wurden filtrirt und im Vacuum zum Sirup verdampft, der nach 14tägigem Stehen an einem kühlen Ort zu einer Krystallmasse erstarrte. Die Krystalle wurden zerrieben und mit kaltem, 90 %igem Alkohol gewaschen, der den Harnstoff, die Farbstoffe, den Extractivstoff und den grössten Theil der Chloride entfernte. Nun behandelte Verfasser die gewaschenen Krystalle unter Zusatz von Thierkohle mit siedendem, 60 %igem Alkohol, der die Chloride und Phosphate ungelöst liess, und überliess das Filtrat dann im Vacuum der Krystallisation, wobei sich die Glukose als erstes in feinen, glänzenden Krystallen abschied. Diese Krystalle wurden einige Male aus 95 %igem Alkohol umkrystallisirt und stimmten nach dem Trocknen an der Luft auf die Formel $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Sie schmolzen etwas unterhalb 100°; nach einiger Zeit verloren sie den grössten Theil ihres Krystallwassers. Die so erhaltene Glukose gährte unter dem Einfluss von Bierhefe, reducirte Fehling'sche Lösung und zeigte (als $C_6H_{12}O_6 + {}^1/_2\, H_2O$) ein $[\alpha]D = 49° 46'$. Das in feinen Nadeln

1) Compt. rendus 127, 817—19.

vom Schmelzpunkt 230° krystallisirende Osazon liess eine Entscheidung zwischen den isomeren Glukosen nicht zu, da verschiedene derselben das gleiche Osazon liefern, wohl aber die durch Oxydation der Glukose erhaltene Glukonsäure, dessen Ca-Salz in 5 %iger Lösung ein $[\alpha]D = 6° 53'$ besass (Theorie 6° 13'). Hierdurch ist die Glukose des Harns als d-Glukose identificirt. Verfasser wird sich damit beschäftigen, auch die übrigen im Harn der Diabetiker vorkommenden Zucker, Pentosen, Lävulose, Laktose, über deren Auffindung im Harn in den letzten Jahren mehrfach berichtet wurde, zu isoliren und ihre Raumformeln festzustellen.

Die Natur des Harnzuckers der Diabetiker; von G. Patein und E. Dufau[1]). Nach der Ansicht Landolphs (siehe oben) kommt der diabetische Zucker wenigstens in 3 Formen vor, die sich in ihrem Verhalten zur Fehling'schen Lösung, im Saccharimeter und bei der Gährung von einander unterscheiden. Dagegen hat Le Goff (siehe oben) durch Reinisolirung der Glykose nachgewiesen, dass letzterer Zucker identisch mit d-Glykose E. Fischers ist. Verfasser haben ihrerseits bemerkt, dass Harn von Diabetikern, der rechtsdrehend war, schliesslich, als er keine Glykose mehr enthielt, linksdrehend wurde. Sie bemühten sich, diesen Widerspruch aufzuklären und weisen in der vorliegenden Abhandlung nach, dass ein Harn, dessen Zuckergehalt nicht der gleiche zu sein scheint, je nachdem dieser durch den Saccharimeter oder durch Fehling'sche Lösung bestimmt wird, doch lediglich immer Glykose enthält. Sie haben den zur Untersuchung gelangten Harn vor der Bestimmung im Saccharimeter theils durch Bleiessig, theils durch saures Quecksilbernitrat geklärt und haben dabei folgende Resultate erhalten:

Mit Fehling'scher Lösung	. . .	3,80	2,80	2,53	6,36	5,27 g	Zucker pro l.
Im Saccharimeter nach der Klärung mit	Bleiessig .	1,86	2,07	1,38	3,99	4,26 g	" " "
	Hg-Nitrat	3,40	2,90	2,99	6,66	4,90 g	" " "

Ihre aus diesen Resultaten gezogenen Schlussfolgerungen lauten: 1) Selbst wenn ein diabetischer Harn im Saccharimeter bedeutend geringere Werthe ergiebt als durch Fehling'sche Lösung, so ist der Zucker, der in diesem Harn enthalten ist, doch d-Glykose. 2. Wenn man bei den beiden Methoden der Bestimmung, durch den Saccharimeter und durch die Fehling'sche Lösung, verschiedene Werthe erhält, so liegt das an der Gegenwart linksdrehender Substanzen, die durch Bleiessig aus dem Harn nicht völlig ausgefällt werden. Man muss daher den Bleiessig durch das saure Quecksilbernitrat ersetzen, welches eine klare farblose Flüssigkeit liefert, die nur noch den Harnzucker als einzige optisch active Substanz enthält. Zur Klärung des Harns in der letzt angegebenen Weise setzt man zu 100 cc Harn 10 cc der sauren Quecksilbernitratlösung, dann einen Ueberschuss von Natronlauge, füllt mit destillirtem Wasser auf 150 cc auf

1) Compt. rendus 128, 375—77.

und filtrirt. Die Flüssigkeit trübt sich zwar ziemlich schnell, doch genügt einfaches Filtriren, um sie wieder klar zu machen.

Ueber einige Aenderungen der Lehmann'schen Methode zur Bestimmung von Zucker in Harn; von H. Barth[1]). Die Methode von Lehmann, Zucker im Harn zu bestimmen, hat vor derjenigen von Fehling den Vorzug, dass sie rasch sichere Resultate liefert, und dass man im Vergleich zur Polarisationsmethode und derjenigen von Allihn keiner kostspieligen Apparate bedarf. Die Methode ist folgende: 60 cc Fehling'scher Lösung von genau bekanntem Kupfergehalt werden mit 25 cc Zuckerlösung gekocht. Nach dem Kochen wird die Fehling'sche heisse Lösung durch ein doppeltes schwedisches Filter filtrirt und das Filtrat durch Auswaschen auf 250 cc gebracht. Zu 50 cc der Flüsssigkeit setzt man Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, giebt 2 bis 3 g Jodkalium hinzu, schüttelt um und beobachtet eine der Menge des vorhandenen Kupfers proportionale freiwerdende Jodmenge, die durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt wird. Die Umsetzungen erfolgen nach folgenden Gleichungen: $2CuSO_4 + 4KJ = 2CuJ + J_2 + 2K_2SO_4$, $J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$. Da es nun bei Anwesenheit von viel Kupferjodür sehr grosser Uebung bedarf, um den Umschlag von violett in farblos bei Anwesenheit von Stärke als Indicator zu erkennen und in Folge dessen ganz bedeutende Versuchsfehler vorfallen können, so hat H. Barth im Princip die Lehmann'sche Methode beibehalten, jedoch folgende Aenderungen vorgenommen: Ungefähr 34,5 g Kupfersulfat werden in destillirtem Wasser gelöst und auf 500 cc aufgefüllt. Ferner stellt er eine Lösung dar aus 173 g Seignettesalz und 125 g festem Kalihydrat und bringt diese ebenfalls auf 500 cc. Vor dem Beginn des Versuches werden genau je 50 cc dieser beiden, getrennt aufzubewahrenden Lösungen gemischt, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten auf genau 250 cc verdünnt. Diese Lösung muss nun, auch wenn sich kein Kupferoxydul ausgeschieden hat, durch ein doppeltes Filter filtrirt werden, es ist dies unumgänglich nöthig, weil durch das Papier Kupfer zurückgehalten wird und daraus Fehler resultiren könnten. Vom Filtrat pipettirt man 50 cc ab, bringt sie in einen gutschliessenden Glascylinder, fügt genau 20 cc verdünnter (ca. 25 %ig.) Schwefelsäure, 5 cc einer concentrirten Jodkalilösung (2KJ zu 5 cc) zu, schüttelt tüchtig durch und lässt ca. eine Stunde absetzen. Von der überstehenden, beinahe klaren Jodlösung pipettirt man zweimal je 25 cc ab und bestimmt deren Gehalt an freiem Jod durch Titration mit $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärke als Indicator.

Es verbrauchen z. B. je 25 cc dieser Jodlösung 4,98 cc $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$. Also verbrauchen die 50 cc der verdünnten oder, da 50 cc auf 250 cc verdünnt wurden, 10 cc der ursprünglichen Fehling'schen Lösung $3 \times 4,98 = 14,94$ cc

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, S. 290.

$\frac{n}{10} Na_2S_2O_3$. Da aber 1 cc $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$ = 0,02488 $CuSO_4 + 5H_2O$ entspricht so ist der Gehalt von 10 cc = 14,98 × 0,02488 = 0,3727 g $CuSO_4 + 5H_2O$.

Soll nun zur Zuckerbestimmung selbst geschritten werden, so verfährt man ganz wie oben: 50 cc der ursprünglichen Kupfersulfatlösung und 50 cc Seignettesalz-Kalihydratlösung werden gemischt, 5 cc Zuckerlösung zugefügt, gleich lange wie beim Einstellen der Fehling'schen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und ebenso weiter verfahren. Das Einstellen der Fehling'schen Lösung und die Zuckerbestimmung können auch gleichzeitig ausgeführt werden. Sollte nach der Reduction die Lösung nur noch ganz schwach blau gefärbt sein, so ist es empfehlenswerth, die Zuckerlösung entsprechend zu verdünnen und den Versuch zu wiederholen. Es verbrauchen nun z. B. 25 cc der verdünnten reducirten, mit Schwefelsäure und Jodkalium versetzten Lösung zur Rücktitration 3,9 cc $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat, dann ist die Berechnung bei Anwendung der oben genannten Fehling'schen Lösung folgende:

75 cc nicht reduc. CuJ-Lösung verbrauchen	14,94 $\frac{n}{10} Na_2S_2O_3$
75 cc reduc. CuJ-Lösung verbrauchen	11,70 „ „
Also wurden bei der Reduction verbraucht	3,24 $\frac{n}{10} Na_2S_2O_3$

Nun ist nach Vorausgehendem

$$3{,}24 \times 0{,}02488 = 0{,}080612 \text{ festes } CuSO_4 + 5H_2O.$$

$$\underbrace{CuSO_4 + 5H_2O}_{1246} : \underbrace{\text{Traubenzucker}}_{179{,}58} = 0{,}080612 : x$$

$$x = 0{,}011611 \text{ Traubenzucker.}$$

Da aber 5 cc Zuckerlösung durch die Fehling'sche Lösung, die Schwefelsäure etc. auf 250 cc verdünnt und davon 50 cc titrirt wurden, entsprechen diese 50 cc gerade 1 cc der Zuckerlösung und es ist daher deren Gehalt bei Ausserachtlassung des hier sehr wenig differirenden spec. Gewichts 1,61 %. Die von Barth abgeänderte Lehmann'sche Methode giebt mit der von Allihn sehr gut übereinstimmende Resultate und hat den Vortheil, dass die Bestimmungen sehr rasch ausgeführt werden können, und dass man dazu nur einige genaue Pipetten und Büretten braucht. Ein grosser Vortheil ist der, dass sie nicht nur wie die bisherigen Methoden mit 1 %ig. Zuckerlösung genaue Resultate giebt, sondern es dürfen bis zu 5 % Zucker in der Lösung enthalten sein.

Zur Vereinfachung der Phenylhydrazinprobe; von Alb. Kowarsky[1]). Die von E. Fischer entdeckte Phenylhydrazinprobe zum Nachweise von Zucker im Harn wandte zuerst v. Jaksch in seiner Klinik an. Er brachte in ein Reagensglas 6—8 cc Harn,

1) Berl. klin. Wochenschr. 1899, S. 412.

2 Messerspitzen voll salzsauren Phenylhydrazins und 3 Messerspitzen voll essigsauren Natrons. Das so beschickte Reagensglas stellte er 20—30 Minuten, noch besser auf eine Stunde in kochendes Wasser und hierauf in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas. Bei Gegenwart von Zucker erhält man sofort einen gelben krystallinischen Niederschlag. Zur Vereinfachung dieser Reaction, deren Gelingen im Wesentlichen von der Frische des verwendeten salzsauren Phenylhydrazins abhängig ist, sind verschiedene Versuche gemacht worden. Nach Verf.'s Versuchen erhält man die charakteristischen Glykosazonkrystalle sehr schnell, wenn man folgendermaassen verfährt: In ein Reagensglas giebt man 5 Tropfen reines Phenylhydrazin, 10 Tropfen Eisessig, schüttelt um und fügt 1 cc einer gesättigten Kochsalzlösung hinzu. Das sich hierbei bildende salzsaure Phenylhydrazin und essigsaure Natron haben das Aussehen einer weissen, käsigen Masse. Jetzt giebt man 3 cc — nicht mehr — des zu untersuchenden Harns hinzu und hält das Reagensglas 2 Minuten über die Flamme eines Bunsenbrenners oder einer Spirituslampe. Darauf lässt man das Gemisch langsam erkalten, auf keinen Fall darf man das heisse Glas in kaltes Wasser setzen. Je nach der Menge des vorhandenen Zuckers bildet sich mehr oder weniger schnell ein Niederschlag. Bei einem Zuckergehalt über 0,5 % entsteht schon nach 2 Minuten ein charakteristischer, goldgelber, krystallinischer Niederschlag. Ist der Zuckergehalt geringer, so untersucht man den Niederschlag 10—15 Minuten nach dem Erwärmen unter dem Mikroscop. Falls sich die typischen Glykosazonkrystalle nicht finden, so darf man überzeugt sein, dass sich in dem Harn nur Spuren von Zucker — unter 0,1 % — befinden. Die Gegenwart geringer Spuren von Eiweiss stört die Reaction nicht, grössere Mengen müssen vorher durch Kochen ausgefällt werden.

Williamson'sche Probe zum Nachweis von Diabetes. Zum Nachweis von Diabetes empfahl Williamson im Jahre 1897 eine Probe, welche sich darauf gründet, dass Diabetikerblut Methylenblau entfärbt: „20 cbmm Blut, welche man einem Diabetiker mittelst einer kleinen Pipette aus den Ohrläppchen entnimmt, bringt man in ein enges Probirgläschen, giebt dazu 40 cbmm 6 %ig. Kalilauge und 1 cc wässeriger Methylenblaulösung 1:6000. Zur Controle wird eine Probe von Normalblut in gleicher Weise behandelt und nun beide Proben im Wasserbade erhitzt. In der Regel schon nach 1½ bis 5 Minuten ist die Diabetikerblutprobe entfärbt, bezw. schwach gelb gefärbt. Die Controlprobe dagegen wird in dieser Zeit nicht entfärbt und zeigt erst nach längerem, 10 bis 20 Minuten dauerndem Erhitzen eine geringe Entfärbung, bei welcher der charakteristische gelbe Farbenton ausbleibt. Die Reagensgläschen müssen bei Ausführung der Probe ruhig stehen, damit nicht durch Einwirkung der Luft wieder Blaufärbung auftritt". Nach Versuchen von R. Müller tritt die Probe mit dem Blute in allen Fällen auf, wenn mittelst der Proben von Almén-Nylander, Fehling oder mittelst der Gährprobe Zucker im Harne

nachweisbar war; die Williamson'sche Probe tritt mit dem Blute um so rascher und deutlicher auf, je höher der Zuckergehalt im Harn ist. Die Williamson'sche Probe eignet sich unter Anderem dazu, einen betrügerisch vorgetäuschten Diabetes aufdecken zu helfen [1]).

Zweifelhafte Reaction bei zuckerhaltigem Harne. Wenn in einem Harne nur Spuren von Glykose vorhanden sind, so kann es bei Gegenwart von Harnsäure, Uraten, Albumin, Kreatinin oder nach Gebrauch von Arzneimitteln, wie Chloral, Sulfonal, Salol, Antipyrin vorkommen, dass die Reaction mit Fehling'scher Lösung langsam eintritt, und der Niederschlag grünlich oder ockerartig ist, sodass man im Zweifel sein kann. Diese Erscheinung bleibt auch nach Behandlung mit basischem Bleiacetat bestehen. Man muss dann zu anderen Methoden (Almén-Nylander'sche Probe, Gährung) greifen oder nach Ph. Vadam [2]) den Harn vorher mit Phosphorwolframsäurereagens behandeln. Das Reagens besteht aus Natriumwolframat 20 g, Phosphorsäure (spec. Gew. 1,35) 4,60 g, destillirtem Wasser 100 g.

Zuckerausscheidung im Harn nach Gebrauch von Copaivabalsam. Bettmann [3]) beobachtete, dass eine bestehende Ausscheidung von Zucker im Harn durch Einnehmen von Copaivabalsam erheblich gesteigert wird; ferner kann Copaivabalsam den Uebergang von Zucker aus den Nahrungsmitteln in den Harn (alimentäre Glykosurie) bewirken.

Ueber die Jod entfärbende Eigenschaft des Diabetiker-Harnes. Trousseau und Dumontpallier hatten gefunden, dass diabetischer Harn Jodtinctur entfärbt und diese Eigenschaft wurde als abhängig von dem Zuckergehalte angesehen. Corvisart wies auf die Jod bindende Wirkung der Harnsäure hin und Dechambre zeigte, dass reine Traubenzuckerlösung Jod nicht entfärbt. Gubler fand, dass jeder Harn Jodtinctur entfärbt und zwar im Allgemeinen entsprechend dem Gehalt des Harnes an festen Bestandtheilen, z. B. bei Fieberkranken stärker. Der mit Jod versetzte Harn ist stets dunkler als vorher, auch wenn er kein freies Jod mehr enthält; er nimmt augenblicklich dieselbe Färbung an, die er auch bei längerem Stehen an der Luft erhält. Auch Brom wird wie Jod von saurem Harn entfärbt. An einigen Beispielen zeigt C. Gerhardt [4]), dass die Harnsäure, die bei Entleerung grosser Mengen Harn sehr verringert ist, die Jodentfärbung nicht bewirkt; da der Zuckergehalt erwiesenermaassen diese Eigenschaft des Harnes ebenfalls nicht bedingt, so schliesst C. Gerhardt daraus, dass der Harn der Diabetiker unbekannte Stoffe enthalten muss welche ihm die Fähigkeit verleihen, eine bis fünfmal grössere Menge Jod zu entfärben als dies der Harn Gesunder gewöhnlich thut.

---

1) Münch. Med. Wochenschr. 1899, 820. 1) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 62. 3) Berl. klin. Wochenschr. 1899, 479. 4) Deutsche Aerzte-Ztg. 1899, 2.

Ueber den Nachweis von Pentosen im Harne hat E. Salkowski[1]) Versuche angestellt. Er fand, dass die Tollens'sche Phloroglucinreaction auch mit Glykuronsäure, urochloralsaurem Natron und Phenylglykuronsäure positiv ausfiel. Ebenso gab Harn nach Menthol- und Chloralgebrauch unzweifelhafte Reaction. Es muss also Vorsicht bei Schlussfolgerungen aus der Phloroglucinreaction walten. Kleine Mengen von Eiweiss stören nicht. Bei starker Färbung ist die Behandlung mit Bleiessig und Kohle vortheilhaft. Gegen die Orcinreaction verhalten sich Traubenzucker und Milchzucker in 1 %ig. Lösung negativ; positiv freie Glykuronsäure. Urochloralsaures Natron und gepaarte Glykuronsäuren geben die Reaction nur schwierig, ebenso Phenylglykuronsäure nach minutenlangem heftigen Kochen. Nach Menthol- und Chloralgebrauch tritt die Orcinreaction nicht ein. Es scheint, dass man bei der Orcinreaction weit mehr vor Verwechselung der Pentosen mit anderen Stoffen gesichert ist.

Anwendung von Sozojodol als Reagens auf Eiweisskörper im Harn. G. Guérin[2]) hat in einer 10 %igen Sozojodollösung ein sehr empfindliches Reagens auf Harneiweiss gefunden. Man bringt 8—10 cc des filtrirten Harns in ein Reagensglas und fügt 10—15 Tropfen der Sozojodollösung hinzu. Je nach der Menge des vorhandenen Eiweisskörpers entsteht eine milchige Trübung, oder es scheiden sich weissliche Flocken aus. Die Alkaliurate und die Harnsäure geben mit Sozojodol keine Reaction. Die Albumosen, die Peptone und die meisten Alkaloïde werden durch Sozojodol gefällt, die entstandenen Niederschläge lösen sich aber wieder in der Wärme; hingegen geben die Nucleoalbumine mit Sozojodol in der Kälte nur eine geringe Trübung, bei Anwendung von Wärme entstehen jedoch vollkommen unlösliche Niederschläge. — Das Reagens muss vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Eine Fehlerquelle bei der Untersuchung von Harn auf Eiweiss. Bei der Prüfung von Harn auf Eiweiss ist es unbedingt nothwendig, dass das Untersuchungsmaterial vollkommen klar ist. Zuweilen macht es Schwierigkeiten, den Harn durch einfaches Filtriren zu klären; man filtrirt dann zuweilen mit Kreide, gebrannter Magnesia und ähnlichen Materialien und erhält so meist ein klares Filtrat. Bei der Untersuchung eines notorisch eiweisshaltigen Harnes machten nun E. Deroide und Oui[3]) die Beobachtung, dass der Harn nach dem Behandeln mit Magnesia die Eiweissreaction nicht mehr zeigte. Wahrscheinlich wird ein unlösliches Magnesiumalbuminat gebildet, und beim Vorhandensein geringer Mengen kann auf diese Weise sämmtliches Eiweiss niedergeschlagen werden. Die Verfasser schlagen vor, statt Magnesia und ähnliche Substanzen beim Filtriren zu benutzen, den Harn durch eine Chamberland'sche Kerze zu filtriren und

1) Chem.-Ztg. 1899. Rep. 249.
2) Les nouv. Remèdes.
3) Apoth.-Ztg. 1899, 312.

zwar durch die kleineren, sogen. Kitasato-Kerzen, mittelst derer jeder Harn leicht zu klären ist.

Zum Nachweis der Albumosen im Harn schlägt v. Aldor[1]) das von ihm in folgender Weise modificirte Salkowski'sche Verfahren vor. 6 bis 10 cc Harn werden mit 1—2 Tropfen Salzsäure und mit so viel 5 %ig. Phosphorwolframsäurelösung, wie zu völliger Ausfällung nöthig ist, versetzt und einige Secunden centrifugirt. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag mit einigen Cubiccentimetern absolutem Alkohol kräftig durchgeschüttelt und abermals centrifugirt. Dies wird mehrmals mit frischem Alkohol wiederholt, bis derselbe farblos ist. Der vom Alkohol befreite Bodensatz wird nun in etwas Wasser vertheilt, in conc. Natronlauge gelöst und Kupfersulfat hinzugefügt. Durch Vermeiden des Erhitzens und Entfernung des Urobilins, welches die Biuretreaction vortäuschen könnte, werden Fehlschlüsse vermieden.

Die Huppert'sche Probe auf Gallenfarbstoffe im Harne wird von J. Munk[2]) aufs Neue empfohlen. Ueber die Ausführung der Probe berichtet der Verf. das Folgende: Man verfährt am besten so, dass man 10 cc Harn mit Sodalösung alkalisch macht, von Calciumchloridlösung (10 %ig., wässerige) so lange hinzusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, diesen durch ein kleines Faltenfilter abtrennt, 1 bis 2 mal mit Wasser auswäscht, Filter nebst Niederschlag (der je nach dem Gallenfarbstoffgehalt tiefgelb bis blassgelb aussieht) in einer kleinen Porcellanschaale mit 10 cc salzsäurehaltigem Alkohol (5 cc Acid. hydrochlor. conc. auf 100 cc Alkohol) übergiesst und die gelbe bis gelbliche Lösung im Reagensglase erhitzt: bei Gegenwart von Gallenfarbstoff färbt sich die Lösung je nach der Menge des ersteren grün bis blau. Kann man bei auffallendem Licht eine Färbung nicht mehr erkennen, so blickt man durch das Reagensglas gegen einen weissen Hintergrund oder sieht von oben in das Reagensglas hinein. In 10 cc Harn sollen auf diese Weise noch 0,00002 g Bilirubin erkannt werden.

Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harne mittelst Paradiazonitranilin. Bilirubin und Biliverdin bilden in wässeriger alkalischer Lösung beim Uebersättigen mit einer saueren Paradiazonitranilinlösung, wie E. Riegler[3]) gefunden hat, einen rothvioletten bezw. hochrothen Azofarbstoff, welcher in Flocken sich abscheidet und in Chloroform und in Alkohol mit rothvioletter Farbe löslich ist. Der Bilirubin-Azofarbstoff war in einer Bilirubin-Chloroformlösung von 1 : 500000 noch erkenntlich. In reinem Zustande aus Galle dargestellt, zeigte der tief dunkelviolette Farbstoff metallischen Glanz und war in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Chloroform, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Das Reagens wird folgendermaassen bereitet: 5 g Paranitranilin, 25 cc

1) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 285. 2) D. Med.-Ztg. 1898, 934.
3) Wien. Med. Bl. 1899, 271.



Wasser und 6 cc reine conc. Schwefelsäure bringt man in ein 200 cc-Kölbchen, bewirkt das Lösen durch Umschwenken, fügt dann 100 cc Wasser und gleich darauf eine Lösung von 3 g Natriumnitrit in 25 cc Wasser hinzu, bringt die klare Mischung in einen 500 cc-Kolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf; im Dunkeln bleibt die entstandene Paradiazonitranilinlösung lange Zeit brauchbar, nur muss sie zuweilen filtrirt werden. Den Nachweis der Gallenfarbstoffe führt man in folgender Weise: In ein Probirglas giebt man 20 cc Harn und 5 cc Chloroform, schüttelt etwa drei Minuten kräftig durcheinander, giesst nach halbstündigem Stehenlassen die obere Schicht ab, vermischt die rückständige, trübe Chloroformschicht mit dem gleichen Volum absolut. Alkohol, wodurch die Trübung verschwindet, setzt nun 2 cc des Reagens hinzu und lässt dieses unter starkem Schütteln einwirken; nach kurzer Zeit tritt bei Gegenwart von Gallenfarbstoffen das Chloroform als untere rothgefärbte Schicht hervor, während dasselbe durch Gallenfarbstoff-freien Harn nur hellgelb, und wenn nur Spuren von Gallenfarbstoff vorhanden sind, orangeroth gefärbt wird.

Beiträge zur qualitativen und quantitativen Gallenfarbstoffbestimmung im Harne; von Ad. Jolles[1]). Etwa 10 cc Harn werden mit 1 cc Chloroform und 4—5 cc einer 10 %igen Chlorbaryumlösung versetzt, kräftig geschüttelt und einige Minuten der Ruhe überlassen. Hierauf pipettirt man die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ab, schüttelt den Rückstand mit 2 bis 3 cc einer n/100 Hübl'schen Jodlösung und 1 cc concentrirter Salzsäure kräftig durch und lässt absetzen. Bei Gegenwart von Gallenfarbstoff erscheint der Niederschlag und die über demselben stehende Flüssigkeit grün bis grünlichblau gefärbt. Bei geringen Spuren von Gallenfarbstoff ist nur der Niederschlag grünlich gefärbt. — Die quantitative Bestimmung des Bilirubins im Harne beruht auf der vom Verf. festgestellten Thatsache, dass Bilirubin bei Einhaltung bestimmter Bedingungen durch Einwirkung alkoholischer Jodlösung in Biliverdin übergeführt wird, wobei auf 1 Mol. Bilirubin ($C_{16}H_{18}N_2O_3$) 2 Atome Jod verbraucht werden.

Aceton im Harn. Nach W. Ellram[2]) bildet sich das Aceton im Harn durch Zersetzung der Acetessigsäure und diese aus der β-Oxybuttersäure, welche wiederum ein Zersetzungsproduct von Eiweisssubstanzen ist. Zur Isolirung destillirt Verf. 50 cc Harn mit 5 cc 30 %ig. Essigsäure, wobei ein Verlust an Aceton durch Eintauchen des Kühlerrohrs in das vorgelegte Wasser vermieden wird. Zum Nachweis des Acetons ist die sicherste Methode die von Penzoldt: Aceton und Orthonitrobenzaldehyd geben in alkalischer Lösung Indigo, der mit Chloroform ausgeschüttelt wird. Verf. schlägt noch folgende Reaction vor. 2 bis 3 cc des Destillates werden mit 1 Tropfen wässeriger Furfurollösung (1 : 19)

1) Durch Ztschr. allg. österr. Apoth.-Ver. 1899, S. 294.
2) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 171.



versetzt und mit 2 cc conc. Schwefelsäure unterschichtet. Bei leichtem Erwärmen, oder in der Kälte nach 1 bis 3 Minuten, tritt an der Berührungsfläche eine rosa bis rothe Färbung auf. Mehr Furfurol darf nicht angewendet werden, da sonst die Färbung zu dunkel wird. Auf diese Weise können noch 0,05 % Aceton erkannt werden. Verbindungen der schwefligen Säure und normaler Harn geben die Reaction nicht, wohl aber Phenol, Gallensäuren und Thyrosin.

R. van Melckebeke[1]) hat die verschiedenen Methoden zum *Nachweis von Aceton im Harn* nachgeprüft und erklärt die meisten derselben für unbrauchbar. Genau und empfindlich ist nach ihm eigentlich nur das von Penzoldt angegebene Prüfungsverfahren, nach welchem man den Harn oder besser das Destillat desselben mit einer frisch bereiteten alkalischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd versetzt, worauf bei Gegenwart von Aceton nach einigen Minuten eine blaue Färbung entsteht.

Nachweis von Aceton im Harn. Zum Nachweis von Aceton hat Denigès eine Methode angegeben, welche auf der Bildung von Acetonquecksilbersulfat beruht. Dieselbe Methode empfiehlt C. Oppenheimer zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Aceton im Harn. Das Reagens wird bereitet, indem man 20 g concentrirte Schwefelsäure zu 100 cc Wasser giebt und alsbald der heissen Flüssigkeit 5 g gelbes Quecksilberoxyd zufügt; nach 24stündigem Stehen wird filtrirt. Die Ausführung der Methode bei Harn ist folgende: Man nimmt etwa 3 cc des zu untersuchenden Harns (unfiltrirt) und setzt tropfenweise das Reagens zu; bei eiweisshaltigem Harn entsteht sofort eine Trübung, bei normalem erst nach Zusatz einer grösseren Menge. Verschwindet der Niederschlag beim Umschütteln nicht mehr, so setzt man noch einige Tropfen des Reagens hinzu, lässt 2 bis 3 Minuten stehen und filtrirt dann. Das Filtrat versetzt man mit 2 cc des Reagens und 3 bis 4 cc 30 %iger Schwefelsäure und erhitzt 1 bis 2 Minuten über der Flamme oder in siedendem Wasser. Tritt nach 2 bis 3 Minuten ein dicker weisser Niederschlag auf, so ist Aceton reichlich vorhanden. Sind die Mengen Aceton sehr gering (etwa unter 1 : 50000), so kann möglicherweise erst nach 3 bis 4 Minuten eine Trübung entstehen. Die Methode eignet sich auch zum quantitativen Nachweis des Acetons im Harn.

Nachweis von Acetessigsäure im Harne. Das Reagens besteht nach V. Arnold[2]) aus 2 Theilen einer Lösung von 1 g p-Amidoacetophenon in 80 bis 100 cc Wasser und tropfenweisem Zusatz von Salzsäure, der noch soviel conc. Salzsäure zugefügt ist, dass sie wasserhell erscheint, und aus 1 Theil einer 1 %igen Lösung von Natriumnitrit. Zu dem Reagens wird die gleiche Menge Harn und 2 bis 3 Tropfen starke Ammoniakflüssigkeit zugefügt, wodurch bei sämmtlichen Harnen eine intensiv braunrothe Färbung entsteht. Setzt man zu einem Theile dieser Lösung das

1) Annal. d. Pharm. 1899, 49. 2) Chem. Ztg. 1899, Rep. 176.



10- bis 12-fache Volum conc. Salzsäure, so entsteht bei Anwesenheit von Acetessigsäure ein prachtvolles Purpurviolett, andernfalls eine reingelbe Färbung. Andere pathologische Harnbestandtheile geben diese Reaction, die nur auf Ammoniakzusatz eintritt, nicht.

Neue Methode zum quantitativen oder qualitativen Nachweis der Albuminoïde, Diastasen, Alkaloïde, Leucomaine oder Toxine, besonders derjenigen des Harns; von Paul Chibret[1]). Versetzt man 2 cc einer Cocaïnchlorhydratlösung 1 : 800000 mit 3 Tropfen HNO_3 und darauf mit 3 Tropfen Jodjodkaliumlösung (47 g Jod, 58 KJ und 60 g Wasser), so entsteht eine bei besonders heller Beleuchtung sichtbare, auch für ein ungeübtes Auge gut erkennbare, opalescirende Trübung. Die gleichstarke Opalescenz, die Opalescenzeinheit, entsteht mit Eiereiweiss und den Peptonen bei einer Verdünnung von 1 : 20000, mit Kreatinin 1 : 1000, mit Xanthin 1 : 5000 und mit Pepsin 1 : 50000. Sie tritt in gleicher Weise auch mit dem Eiweiss des Harns auf; ist das Vorhandensein desselben eine Folge der Ernährungsweise, so ist die Opalescenzeinheit bei einer Verdünnung von 1 : 20000 (Eiereiweiss und Peptone) bis 1 : 50000 (Pepsin) erreicht, hängt jedoch der Eiweissgehalt des Harns mit dem Auftreten einer Infectionskrankheit bei einem sonst gesunden Menschen zusammen, so bedarf es einer Verdünnung von 1 : 140000 und selbst einer solchen von 1 : 400000. Harnstoff, Harnsäure und die harnsauren Salze geben dagegen diese Reaction nicht. Diese Beobachtungen auf den Harn selbst übertragen ergeben folgendes: Normaler Harn eines gut genährten Individuums giebt die Opalescenzeinheit bei einer Verdünnung des Harns von 1 : 30 bis 1 : 50. Bei entkräfteten Personen sinkt die Verdünnung bis unter 1 : 10. Bei den mit Fieberzuständen verbundenen infectiösen Erkrankungen solcher Personen, die überreich mit stickstoffhaltigen Nahrungsmitteln genährt sind, in der Mehrzahl der von Fieber begleiteten, allgemeinen Infectionskrankheiten und in vielen Krankheitsfällen, die nicht von Fiebererscheinungen begleitet sind, besonders in solchen, die von einer schlechten Function der Leber herrühren, steigt der Verdünnungsgrad des Harns über 1 : 50 und kann 1 : 100, selbst 1 : 200 erreichen. Bei infectiöser Albuminurie hängt die zur Erzielung der Opalescenzeinheit erforderliche starke Verdünnung des Harns zum Theil von der Gegenwart des Eiweisses ab und verringert sich nach dem Fällen und Abfiltriren desselben. Aus der Differenz der Verdünnungscoefficienten des Harns vor und nach der Fällung des Eiweisses lässt sich der mit 1 g dieses Eiweisses correspondirende Verdünnungscoefficient ermitteln und auf diesem Wege der Eiweissgehalt des Harns bestimmen.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Alkalien im Harn wurde von Pribram und Gregor[2]) ausgearbeitet, nachdem dieselben die Unzulänglichkeit der bekannten Verfahren festgestellt hatten. Ihren Erfahrungen nach werden nach der Methode von

1) Compt. rend. 128, 431. 2) Ztschr. f. anal. Chemie 1899, 38, 7.



Heintz ungenaue Resultate erhalten. Die Methoden von Bunge und Salkowski-Munk geben brauchbare Resultate, doch ist das einzuschlagende Verfahren sehr zeitraubend. Die Methode von Lehmann ist sehr exact, doch wäre der Zusatz von Ammoniumsulfat zu vermeiden und statt dessen nur mit Schwefelsäure abzurauchen. Die Veraschung geht dann leichter von statten. Kürzer und mit denselben guten Erfolgen verfährt man also nach den Verf. in nachstehender Weise: 50 cc Harn werden in einem Becherglase (von ca. 200—300 cc Inhalt) mit 10—20 cc 10 %iger Baryumpermanganatlösung (je nach der Concentration und Färbung des Harns) und unter Zusatz von 10 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) unter Umrühren bis zum Sieden erhitzt. Sollte die Rothfärbung der Flüssigkeit rasch verschwunden sein, so wird noch cubikcentimeterweise so lange Baryumpermanganatlösung zugegeben, bis die rothe Farbe nach 10—15 Minuten während des Siedens nur langsam verschwindet; ein etwaiger Ueberschuss von Permanganat kann leicht durch einige Tropfen verdünnter Oxalsäurelösung entfernt werden. Hierauf vesetzt man, ohne zu filtriren, die noch heisse Flüssigkeit mit einer Chlorbaryumlösung, macht ammoniakalisch und fällt das überschüssige Chlorbaryum durch Ammoniumcarbonat. Wieviel Chlorbaryum und Ammoniumcarbonat man verwenden muss, ist sehr leicht wahrnehmbar, da die Niederschläge sich sehr schön und rasch absetzen und man in der überstehenden Flüssigkeit leicht beobachten kann, ob noch eine Fällung bewirkt wird. Nach dem Absetzen des Niederschlages giesst man die überstehende wasserhelle Flüssigkeit durch ein Filter, bringt schliesslich den Niederschlag mit heissem Wasser auch auf dasselbe, wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaction mit heissem Wasser nach und dampft das Filtrat in einer gewogenen Platinschaale ab. Nach schwachem Glühen des Rückstandes (zur Verflüchtigung des Salmiaks) bringt man die Gesammtalkalichloride zur Wägung.

Harnstoffbestimmung im Harne. In Folge der Veröffentlichung von R. Gottlieb über die „quantitative Bestimmung des Harnstoffs in Geweben" (siehe weiter unten) theilten Ernst Freund und Gustav Töpfer [1]) ihre schon länger gebrauchte Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn mit, welche auf demselben Princip wie die Gottlieb'sche beruht. 5 cc Harn von normaler Concentration werden unter Zusatz von 5 cc 95 %igem Alkohol auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, mehrmals mit wasserfreiem Alkohol unter Zerreiben ausgezogen und die Lösungen in ein Kjeldahl'sches Kölbchen filtrirt, der Alkohol auf dem Wasserbade bis auf Spuren abgedunstet, und der Rückstand mit etwa 70 cc gesättigter ätherischer Oxalsäurelösung übergossen und der entstehende Niederschlag absetzen gelassen. Die ätherische Lösung wird vorsichtig auf ein Filter abgegossen, die Krystalle im Kölbchen mit 60 bis 80 cc Aether in mehreren Antheilen

1) Wiener Klin. Rundschau 1899, 371.

nachgewaschen und die Waschflüssigkeit auf dasselbe Filter gegeben. Nach dem Abdunsten des Aethers wird das Filter auf das Kjeldahl'sche Kölbchen gesetzt, der im Filter befindliche oxalsaure Harnstoff durch Aufgiessen von Wasser in Lösung gebracht und mit Wasser nachgewaschen. Die im Kölbchen befindliche Lösung von oxalsaurem Harnstoff wird zunächst nach Zusatz von Phenolphthaleïn titrirt und hierauf der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl unterzogen. 1 cc $\frac{n}{10}$-Natronlauge entspricht = 0,006 g Harnstoff.

Nachweis gepaarter Glykuronsäuren im Harn. Nach Paul Mayer[1]) kommen im Harn gepaarte Glykuronsäuren häufiger vor, als gewöhnlich angenommen wird, so z. B. auch nach acuter Morphinvergiftung. Wenn ein Harn, der optisch inactiv ist oder links dreht, nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure rechtsdrehend wird und die Tollens'sche Orcinreaction giebt, während dieselbe vor der Spaltung negativ ausfiel, so ist damit die Gegenwart gepaarter Glykuronsäure im Harn bestimmt nachgewiesen.

Für den *Nachweis von Hämatoporphyrin im Harn* empfiehlt Cantelli[2]) den Harn mit Ammoniak zu alkalisiren, wobei, wenn Hämatoporphyrin zugegen ist, sich ein schmutzig rother Niederschlag bildet, der aus Kalium- und Magnesiumphosphat und dem mitgerissenen Hämatoporphyrin besteht. Um letzteres von dem bei gleicher Behandlung sich gleichfalls ausscheidenden Hämoglobin zu unterscheiden, löst man den Niederschlag mit Essigsäure und versetzt die Lösung mit Guajacharztinctur und Terpentinöl. Eine blaue Färbung erweist die Anwesenheit von Hämoglobin; tritt diese Färbung nicht auf, so ist die Anwesenheit von Hämatoporphyrin erwiesen. Harn, der schon in ammoniakalische Gährung übergegangen war, ist zunächst anzusäuern, um die Erdalkaliphosphate wieder zu lösen, und dann wie angegeben zu behandeln.

Quantitative Bestimmung des Indicans. Zu 10 cc einer 25 %ig. Bleizuckerlösung werden nach Wolowski[3]) 90 cc Harn (aus dem gesammten Tagesquantum) zugesetzt. Bei sehr stark gefärbtem Harn muss derselbe zur Hälfte mit Wasser verdünnt werden. Von der filtrirten Lösung werden in drei Reagensgläsern je 5 cc mit 1, 2 und 3 Tropfen einer genau bestimmten Lösung von unterchlorigsaurem Kalium (Gehalt 1 % wirksames Chlor) versetzt und 2 bis 3 Minuten stehen gelassen, dann 5 cc Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 zugegeben, umgeschüttelt und 4 bis 5 Minuten stehen gelassen. Zum Schlusse wird 1 cc Chloroform zugefügt und zehnmal umgeschwenkt, nicht umgeschüttelt. Bei normaler Indicanmenge (0,006 bis 0,007 g in 24 Stunden) wird im ersten

1) D. Med. Wchschr. 1899, Vereinsbeil. S. 152.
2) Boll. chim. farmac. 169, Chem. Ztg. Rep. 212.
3) Chem. Ztg. 1899, Rep. 170.

Röhrchen eine schwache, im zweiten eine stärkere, im dritten gar keine Färbung erhalten. Um genauere Resultate zu erhalten, muss man die Chlorlösung zu einem zweiten Versuche auf 0,1 % verdünnen. Bei der Berechnung kommt es hauptsächlich auf das Verhältniss des Indicans zur festen Substanz im Harne an. Letztere wird aus dem spec. Gewicht nach Haisser mit dem Factor 2,33 berechnet. Die mittlere Menge fester Substanz im Harn beträgt im nördlichen Klima 65 g im Liter und 0,0065 g Indican, auf welches 0,76 g Chlor verbraucht werden.

Zur Bestimmung des Harnindicans. Um genaue Resultate zu erhalten, ist es nach E. Wang[1]) vor Allem nothwendig, dass in das Chloroform keine Harnbestandtheile übergehen, die in conc. Schwefelsäure löslich sind und auf die Titration störend einwirken. Zu diesem Zwecke wird der Harn mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit dem gleichen Volum Obermayer's Reagens im Scheidetrichter versetzt, das gebildete Indigo mit Chloroform extrahirt und in einem Kolben gesammelt, das Chloroform abdestillirt und der Rückstand mit einer Mischung gleicher Theile Aether, Alkohol und Wasser ausgewaschen. Die hierbei auf das Filter gelangten Indigopartikelchen werden wieder in Chloroform gelöst und in den Kolben zurückgebracht. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms wird conc. Schwefelsäure und nach einigen Stunden Wasser zugesetzt, filtrirt und titrirt.

Vorkommen von Cholesterin im Harn. W. Hirschlaff[2]) untersuchte einen Harn, der an der Oberfläche glitzerte, was durch eine Schicht glänzender Schüppchen hervorgerufen wurde. Mikroscopisch zeigten sich neben zahlreichen rothen und weissen Blutkörperchen, zahlreichen Nieren- und Nierenbeckenepithelzellen u. s. w. in überraschender Menge Täfelchen von Cholesterin.

Nachweis von Morphin im Harn. Nach einer Mittheilung von Stephen Lett[3]) lässt sich Morphin im Harn ohne grosse Schwierigkeiten auf folgendem Wege nachweisen: Man sammelt ungefähr 600 cc Harn und säuert denselben, falls er nicht schon sauer reagirt, schwach mit Salzsäure an. Hierauf dampft man auf ungefähr 100 cc ein, lässt 12 Stunden lang stehen und filtrirt klar ab. Das Filtrat macht man mit Natriumcarbonat alkalisch, lässt abermals 12 Stunden lang absetzen, sammelt dann den entstandenen Niederschlag auf einem Filter und wäscht denselben mit destillirtem, etwas Natriumcarbonat enthaltendem Wasser gut aus. Der Niederschlag wird getrocknet und in absolutem Alkohol gelöst. Die filtrirte Lösung dampft man dann zur Trockne ein und löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure. In dieser Lösung lässt sich das Morphin mittelst Jodsäure oder durch eines der übrigen üblichen Reagentien ohne Schwierigkeit erkennen. Der Nachweis soll nach diesem Verfahren gelingen, auch wenn

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 189. 2) Deutsche Med. Ztg. 1899, 685.
3) The Drugg. Circular and Chemic. Gazette.

nur ganz geringe Mengen Morphin dem Organismus zugeführt wurden.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Oxalsäure im Harn; von E. Salkowski[1]). Die quantitative Bestimmung der Oxalsäure im Harn ist bekanntlich ein wunder Punct in der Harnchemie. Sämmtliche Methoden beruhen schliesslich auf der Trennung des oxalsauren vom phosphorsauren Kalk durch Essigsäure, in welcher der erstere, wie man in der Regel sagt, unlöslich, der letztere löslich ist. Diese Angaben sind natürlich nur relativ zu nehmen: Der oxalsaure Kalk ist nicht absolut unlöslich in Essigsäure und der phosphorsaure nicht in jedem Verhältnis löslich. Um den hierdurch bedingten Fehler bei der Untersuchung auszuschliessen, schlägt Verf. vor, die Oxalsäure durch Aether, in dem die Oxalsäure ausreichend, die Phosphorsäure aber fast gar nicht löslich ist, auszuschütteln. Er verfährt folgendermaassen. Bei sehr concentrirtem Harn, z. B. Hundeharn im Hungerzustand etc., vom spec. Gew. 1,040—1,050, versetzt man 200—250 cc Harn mit 20 cc Salzsäure (1,12) und schüttelt dreimal mit je 200—250 cc alkoholhaltigem (5—10 %) Aether aus, trennt die Aetherauszüge ab, giebt durch ein Filter, destillirt den Aether ab, dampft die zurückbleibende Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Wasser bis auf etwa 20 cc ein, filtrirt von den nach dem Erkalten sich abscheidenden harzigen Substanzen ab, macht das Filtrat mit Ammoniak schwach alkalisch, setzt 1—2 cc 10 %ige Chlorcalciumlösung zu und säuert mit Essigsäure an. Der Niederschlag von oxalsaurem Kalk wird wie üblich weiter behandelt. — Bei Menschenharn mittlerer Concentration von 1,018—1,020 spez. Gew. werden 500 cc auf ein Drittel eingedampft und wie oben behandelt.

Ueber die Herkunft der Oxalsäure im Harn; von Lommel[2]). Verf. kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluss, dass die Oxalsäure im menschlichen Harn nur zu ganz geringen Theilen von der Nahrung herrührt, dass der grösste Theil derselben im Organismus entsteht, dass auch bei Zufuhr grösserer Oxalsäuremengen die im Harn und in den Faeces erscheinende Oxalsäure nur einen geringen Bruchtheil der eingeführten beträgt, dass die Oxalsäureausscheidung nicht in directem Zusammenhange mit der Eiweisszersetzung steht, dass nukleïnreiche ebenso wie leimreiche Kost eine Vermehrung der Oxalsäureausscheidung bewirkt.

Untersuchungen über den Harnphosphor; von L. Jolly[3]). Nach einer Mittheilung von Lépine & Aubert aus dem Jahre 1884 soll im normalen Harn eine geringe Menge nicht ganz vollkommen oxydirten Phosphors sich befinden, die sich bei gewissen nervösen Zuständen merkbar steigern könne. Nachdem diese Forscher die

---

1) Zentralbl. f. d. med. Wissensch. 1899, No. 16, S. 257.
2) Dtsch. Arch. f. klin. Med. LXIII, H. 5; durch Münch. med. Wochenschr. 1899, S. 1508. 3) Compt. rend. 127, 118. 119.

Phosphorsäure im Harn durch einen grossen Ueberschuss des Reagenses als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt hatten, erhielten sie nach dem Verdampfen der abfiltrirten Mutterlauge zur Trockne und Glühen des Rückstandes mit Salpeter in der Lösung des Rückstandes von neuem einen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat. Verf. fand im Harn sehr oft in mehr oder weniger grossen Mengen stickstoffhaltige Substanzen, die durch die Reagenzien auf Eiweiss und Pepton nicht nachzuweisen, wohl aber durch Tannin und concentrirte, wässerige Sublimatlösung auszufällen waren. Er ist der Meinung, dass dieser durch die gewöhnlichen Methoden nicht zu bestimmende Phosphor weder in unvollkommen oxydirtem Zustande, noch in Form von Glycerinphosphorsäure sich im Harn befinde, sondern dass er als Phosphorsäure an Metallbasen gebunden sei in engster Vereinigung mit den stickstoffhaltigen Substanzen als eine Verbindung, die sowohl der Verdauungsthätigkeit, als auch den inner-organischen Oxydationsprocessen widerstehe.

Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn empfehlen Schumacher und Jung[1]) folgendes zuverlässige und verhältnissmässig einfache Verfahren. Ein Liter Harn wird in einem ungefähr 2 l fassenden Kaliglaskolben auf dem Dampfbade unter Zusatz von 15—20 g Kaliumchlorat und ungefähr 100 cc starker Salzsäure erwärmt, bis eine Einwirkung des Chlors wahrgenommen wird. Der Kolben wird vom Dampfbade genommen und 12 Stunden stehen gelassen, um das Chlor möglichst lange in statu nascendi auf die zu zerstörenden organischen Substanzen einwirken zu lassen. Darauf wird wieder gelinde erwärmt und etwa 100 cc Zinnchlorürlösung hinzugesetzt. Nach einigem Abkühlen wird durch ein Asbestfilter — bereitet durch Aufschwemmen von gereinigtem Asbest auf eine Porcellanfilterplatte — filtrirt und ein wenig nachgewaschen. Der Niederschlag, der neben organischen Substanzen das Quecksilber enthält, wird mit wenig Kalihydrat und etwas Wasser in einem ungefähr 300 cc fassenden Kolben, in den er quantitativ hinübergebracht wird, unter Nachspülen des Trichters mit etwas warmer Kalilauge, auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Dann werden nach dem Abkühlen einige Körnchen Kaliumchlorat zugefügt, worauf mit concentrirter Salzsäure stark angesäuert wird. Das entstehende Chlor zerstört den Rest der organischen Substanzen völlig und bringt alles Quecksilber als Chlorid in Lösung. Es wird darauf durch einen kleinen Trichter filtrirt, worin sich ein kleines Filterplättchen mit dem runden, fest anliegenden Filter befindet, so wenig wie möglich nachgewaschen und die noch warme Lösung mit 10—20 cc Zinnchlorürlösung versetzt. Darauf wird filtrirt durch ein Filtriramalgamirröhrchen, das mit Goldasbest gefüllt ist, worin kleine Goldkörnchen vertheilt sind. Auch die kleinsten Spuren Quecksilber werden hierbei zurückgehalten. Man wäscht dann mit

1) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. 1899, 138.

verdünnter Salzsäure und Wasser, dreimal mit Alkohol und dreimal mit Aether aus, trocknet das Röhrchen im trocknen Luftstrom und wägt bis zur Gewichtsconstanz. Darauf wird das Quecksilber im Luftstrome weggeglüht (stark glühen!) und das Röhrchen wieder bis zur Gewichtsconstanz gewogen; das vorhandene Quecksilber ergiebt sich aus dem Unterschied der beiden Wägungen. Zur Darstellung des hierbei nöthigen Goldasbestes hängt man gereinigte, feine Asbestfäden in eine ziemlich concentrirte Goldchloridlösung, trocknet sie in einem Porcellantiegel auf dem Sandbade und erhitzt über freier Flamme, während von oben ein Strom von Wasserstoff, durch Kaliumpermanganat und Kalilauge gereinigt, hinzugeleitet wird.

Nachweis der Urochloralsäure im Harne. Da das Chloral im Körper in Urochloralsäure verwandelt wird, ist im Harne bekanntlich nicht Chloral, sondern diese Säure nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wird nach D. Vitali[1]) der Harn auf die Hälfte eingedampft, mit neutralem Bleiacetat in kleinem Ueberschuss und dann mit basischem Bleiacetat behandelt, so lange sich ein Niederschlag bildet und schliesslich Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss unter gelindem Erwärmen zersetzt, das Bleisulfat abfiltrirt, und das Filtrat ½ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Hierdurch geht die Urochloralsäure in Glykuronsäure und Trichloräthylalkohol über. Nach dem Kochen wird letzterer mit Zinkpulver zu Aethylalkohol reducirt, und nach einigen Stunden das Zink mit reinem Natriumcarbonat gefällt, abfiltrirt, und das Filtrat mehrmals über Calciumoxyd destillirt. In dem letzten Destillate wird der Alkohol durch die gebräuchlichen Reactionen nachgewiesen. Die Anwesenheit von Alkohol in dem Destillate giebt den Beweis für den Gehalt des Harnes an Urochloralsäure.

Ueber das Vorkommen von Harnsäure im Blute bei Menschen und Säugethieren berichtete Karl Petren[2]). Mit den uns jetzt zu Gebote stehenden Untersuchungsmethoden lässt sich Harnsäure im Blute der Säugethiere nicht nachweisen. Ob sie doch in ganz kleinen Mengen vorhanden ist, darüber lässt sich nichts behaupten. Dagegen ist es wahrscheinlich, dass Harnsäure im Blute bei Menschen ein sehr gewöhnliches oder constantes Vorkommniss ist; jedenfalls tritt sie bei bestimmten Krankheiten — abgesehen von der Gicht, bei Pneumonie, Nephritis, schwerer Anämie (und Leukämie) und auch wohl bei schweren Herzfehlern — in vermehrter Menge auf.

Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs in Geweben. In den Geweben ist der Harnstoff nach den üblichen Methoden nicht bestimmbar, da er von ähnlich reagirenden Körpern begleitet wird. Auch die Schröder'sche Methode, welche aus Blut reinen

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 212.
2) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 1898, S. 265.

Harnstoff ergiebt, liefert aus Geweben meist unreines Product; doch ist dieses nach R. Gottlieb[1]) zur weiteren Bestimmung zu gebrauchen. Man fällt aus der concentrirten alkoholischen Lösung den Harnstoff mit ätherischer Oxalsäurelösung, dampft Niederschlag und Lösung zur Trockne und wäscht mit wasser- und alkoholfreiem Aether. Auf je 10 cc angewandten Aethers rechnet man infolge der immer noch vorhandenen Löslichkeit 0,1 mg Harnstoff hinzu. Die Menge des Harnstoffoxalates wird durch Titration, am besten mit Barytwasser ermittelt. Nach dieser Methode werden in der Leber bedeutend niedrigere Werthe gefunden als früher, da gerade in der Leber als dem Bildungsorte des Harnstoffs viele ähnlich reagirende Vorstufen zu Täuschungen Anlass gegeben haben. Es zeigte sich, dass der Harnstoffgehalt der Leber nicht grösser, zuweilen sogar geringer ist als der des Blutes.

Ueber Bedeutung und Methode der Phosphorsäurebestimmung im Blute hat A. Jolles[2]) im Wiener Medicinischen Club einen Vortrag gehalten. Den wesentlichsten Bestandtheil der Blutzellen bilden die phosphorhaltigen Proteïde, die Nucleoalbumine. Der Eiweissstoff der rothen Blutkörper, das Cytoglobin, ist noch nicht näher untersucht, wohl aber derjenige der weissen Blutkörper, das Nucleohiston, mit 3,025 % Phosphor. Unter den nicht eiweissartigen Stoffen ist das phosphorreiche Lecithin und phosphorsaures Alkali zu nennen. In pathologischen Fällen kann der Phosphorgehalt des Blutes durch Zerfall rother, durch Neubildung oder Zerfall weisser Blutkörperchen u. s. w. erheblichen Schwankungen unterworfen sein, sodass die Kenntniss desselben auf die Vorgänge im Blute zu schliessen erlaubt. Gegenüber dem Phosphorgehalte der festen Blutelemente ist derjenige des Serums bedeutend geringer in normalem Blute, welches Verhältniss jedoch in den eben erwähnten Fällen sehr geändert werden kann. Es dürfte sich demnach empfehlen, den Phosphorgehalt nicht nur des Gesammtblutes, sondern auch den des Serums zu bestimmen. Jolles hat nun eine Methode ausgearbeitet, welche auf der gelben Färbung beruht, welche phosporsaure Salze mit Kaliummolybdat geben. Zur Bestimmung entnimmt man an den Seiten der Fingerspitzen oder dem Ohrläppchen genau 0,1 cc Blut, welches in einen Platintiegel mit 1/2 cc einer 10 %igen Salpetersäure entleert wird. Der Tiegelinhalt wird dann auf dem Wasserbade eingedampft, bei 120 bis 150° C. getrocknet und vorsichtig verascht. Die Asche wird mit 0,1 g Soda und Salpeter (3 : 1) geschmolzen, die Schmelze in verdünnter Salpetersäure gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird in heissem Wasser gelöst und der Phosphorsäuregehalt colorimetrisch bestimmt. Verf. hat dazu einen Apparat, Phosphometer, construirt, der die Genauigkeit vergrössern soll. In dem zur Erwärmung dienenden Behälter sind die Vergleichsröhren in einem Kreise angeordnet,

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 212. 2) Pharm. Post. 1899, 271.

in dessen Mitte die zu prüfende Probe steht. Der Boden besteht aus Glas und darunter ist eine Platte aus schwarzem Blech mit drei Ausschnitten, sodass die Proberöhre mit zwei Vergleichsröhren sichtbar wird. Die Vergleichsröhren sind drehbar angeordnet, sodass nach einander, je zwei über die Oeffnungen gebracht werden können. Die Beleuchtung wird durch eine um ihre Achse drehbare Gypsscheibe erhalten. Die zu benützenden Vergleichslösungen müssen auch in Bezug auf ihren Salzgehalt unter denselben Verhältnissen hergestellt werden. Nach den bisher angestellten Untersuchungen schwankt der Phosphorgehalt des Blutes nach Alter, Geschlecht, Ernährung u. s. w. beträchtlich. Pathologische Fälle sind noch zu wenig untersucht. Bei einem Typhusfalle war der Gesammtphosphorgehalt sowie der des Serums gegenüber dem Gehalte der Blutzellen sehr vermehrt. Ebenso war der Phosphorgehalt im Gesammtblute und Serum bei Diabetes stark vermehrt, und bei perniciöser Anämie stark vermindert.

Untersuchungen von Fr. Krüger[1]) über den *Schwefelcyansäuregehalt des Speichels* beim Menschen haben bestätigt, dass die Schwefelcyansäure ein normaler und beständiger Bestandtheil des Speichels ist und dass der Gehalt des letzteren an der Säure unabhängig ist von Alter, Geschlecht u. s. w. Dagegen erfährt die Rhodanausscheidung durch das Tabakrauchen eine wesentliche Steigerung, indem bei Rauchern der Speichel 2—3 Mal so viel Schwefelcyansäure enthält als bei Nichtrauchern.

Zur Bestimmung der Salzsäure im Magensaft empfiehlt G. Siringo[2]) das Nitrohydroxylamin oder dessen Salze aus folgenden Gründen. Salzsäure, auch sehr verdünnt, zersetzt dasselbe nach folgender Gleichung: $Na_2N_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + 2NO$. Verdünnte schwache organische Säuren (wie Milchsäure, Essigsäure) sind gegen Nitrohydroxylamin fast unwirksam, saure Phosphate ganz unwirksam. Zur Bestimmung der Salzsäure im Magensaft werden 5 cc des Letzteren in ein graduirtes, mit Quecksilber gefülltes und auf ein Quecksilberbad gesetztes Glasrohr gegeben und ein Stückchen des Nitrohydroxylaminnatriumsalzes eingeführt. Das Volum des entwickelten Stickoxydes wird abgelesen und aus der Menge desselben dasjenige der Salzsäure berechnet.

Zur quantitativen Bestimmung des Eisens in organischen Substanzen veröffentlichten F. Röhmann und F. Steinitz[3]) folgende Methode. Sie zerstören die aufzuschliessende Substanz nach den Angaben Neumanns[4]) mit conc. Schwefelsäure und Ammonnitrat (im Ganzen eben so viele Gramme als cc der Säure) durch Erhitzen in einem Jenenser Glaskolben, bis eine hellgelbe klare Flüssigkeit entsteht. Der nach dem Erkalten erstarrte farblose Krystallbrei wird unter Erwärmen mit wenig Wasser verdünnt, in ein 150 cc fassendes Kölbchen gebracht und durch conc. Ammo-

1) Ztschr. f. Biologie 1899, 6. 2) Chem. Zeit. 1899, Repert. 285.
3) Zeitschr. f. anal. Chem. 1899, S. 433.
4) Arch f. Anat. u. Physiol. Abth. 1897, 552.

niaklösung oder Einleitung von gasförmigen Ammoniak alkalisch gemacht. Hierauf wird etwas Salmiaklösung hinzugesetzt und mit Schwefelammon das Eisen gefällt. Der Niederschlag wird nach sechsstündigem Absitzen auf ein Filter gebracht. Der Filterinhalt wird durch Uebergiessen mit wenig Schwefelsäure gelöst, in das noch Spuren Schwefeleisen enthaltende Fläschchen filtrirt und das Filter mit dest. Wasser ausgewaschen. Nun wird dasselbe in einer grösseren Platinschale verascht; die minimalen Spuren von Eisenoxyd, welche von dem Filter festgehalten wurden, werden durch Schmelzen mit einer kleinen Menge Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Unterdessen hat man die Hauptlösung durch Kochen vom gelösten Schwefelwasserstoff befreit und auf wenige Cubikcentimeter eingeengt. Sie wird nun gleichfalls in die Platinschaale gebracht und darin die Schmelze von Eisenoxyd und Kaliumbisulfat unter Erwärmen aufgelöst. Schliesslich wird mit einem eisenfreien Zinkstäbcben reducirt. Die Reduction erfolgt sehr energisch; nach einer halben Stunde kann sie durch Herausfischen des Zinkstabes unterbrochen werden. Dabei sind nur Bruchtheile eines Grammes Zink in Lösung gegangen. Hierauf wird gleich in der Schaale mit Permanganatlösung titrirt. Das Eisen lässt sich auf diese Weise bequem in getrockneten Organen bestimmen. Bei Koth ist die Analyse ebenfalls anwendbar; das sich dabei bildende Kaliumsulfat hat keinen Einfluss auf die Genauigkeit. Bei der Eisenbestimmung im Harn muss die Methode etwas geändert werden. 300 bis 400 cc Harn werden mit 25 bis 30 cc reiner rauchender Salpetersäure versetzt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Unter Hinzufügen von 20 bis 30 cc Schwefelsäure und einiger Gramme Ammonnitrat ist der Harn innerhalb $^3/_4$ Stunden aufgeschlossen, worauf wie bei den anderen Substanzen verfahren wird.

VI. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

a. Allgemeiner Theil.

Viele auf Nahrungsmitteluntersuchung bezügliche practische Erfahrungen, auf welche im speciellen Theile nicht immer eingegangen werden konnte, sind in den Berichten über die Thätigkeit der öffentlichen Untersuchungsanstalten niedergelegt. Von diesen sind besonders zu erwähnen:

Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für die Zeit vom 1. April 1898 bis 31. März 1899, dem Magistrate der Stadt Altona erstattet von Dr. A. Reinsch, Vorsteher des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona.

Berichte über die Thätigkeit der königl. technischen Versuchsanstalten zu Berlin im Etatsjahre 1897/98

Bericht über die Thätigkeit der Vereins- Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei zu Berlin für die Zeit vom 1. Januar 1897 bis 1. October 1898 erstattet vom Geh. Reg.-Rath Professor Dr. M Delbrück.

Bericht über die Thätigkeit des Nahrungsmittel - Untersuchungsamtes zu Bochum vom 1. April 1898 bis 31. März 1899; vom Stadtchemiker W. Schulte

Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April bis 31. März 1898. Im Auftrage des Curatoriums erstattet von Dr. Bernhard Fischer, Director des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau.

Kurzer Bericht über die Thätigkeit des agrikulturchemischen Institutes der Universität Breslau im Jahre 1898. Erstattet vom Director des Institutes Professor Dr. A. Stutzer.

Bericht über die Thätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1897, erstattet von R. Heinze, Director des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden.

Bericht über die Thätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1898, erstattet von R. Heinze, Director des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden.

Jahresbericht der öffentlichen Nahrungsmittel-Untersuchungs-Anstalt der Stadt Düsseldorf über die Thätigkeit der Anstalt vom 1. April 1897 bis 1. April 1898 von Dr. Loock, Stadt- und Gerichtschemiker.

Amtliche Untersuchungen im städtischen Untersuchungsamte Elberfeld. Von Dr. Heckmann, Stadtchemiker.

Bericht der königlichen Lehranstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau zu Geisenheim a. R. für das Etatsjahr 1897/98 erstattet von dem Director R. Goethe, Kgl. Oeconomierath.

II. Bericht des hygienischen Institutes über die Nahrungsmittelcontrole in Hamburg erstattet von Prof. Dr. Dunbar, Director des hygienischen Institutes und Dr. K. Farnsteiner, Assistent am hygienischen Institut, betraut mit der Leitung der polizeilichen Untersuchungsanstalt für Nahrungsmittel.

Bericht des chemischen Staats-Laboratoriums in Hamburg für das Jahr 1897, erstattet von dem Director Professor Dr. M. Dennstedt. Aus dem Jahrbuch der Hamburgischen wissenschaftlichen Anstalten XV.

Bericht des chemischen Staats-Laboratoriums in Hamburg über das Jahr 1898. Von Prof. Dr. M. Dennstedt, Director.

Bericht über die Thätigkeit des öffentlichen chemischen Laboratoriums der Stadt Hannover in der Zeit vom 1. April 1898 bis 1. April 1899.

Jahresbericht der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Jersitz bei Posen über das Jahr 1898/99 von M. Gerlach, Director.

Jahresbericht der städtischen Nahrungsmittel-Untersuchungs-Anstalt Konstanz für das Jahr 1898. Von A. Wingler.

Jahresbericht 1898 des öffentlichen chemisch-technischen Untersuchungslaboratoriums von G. Buchner in München.

Bericht über die Thätigkeit der städtischen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel zu Nürnberg im Jahre 1898. Von Inspector H. Schlegel, Vorstand der Anstalt.

Jahresbericht des Pforzheimer städtischen Untersuchungslaboratoriums für das Jahr 1898. Von Dr. von Roehl, Vorstand der städtischen Nahrungsmittelprüfungsanstalt Pforzheim.

Bericht des chemischen Laboratoriums der Stadt Plauen i. V. über die Zeit vom 1. Januar 1898 bis 1. Januar 1899 von Dr. A. Forster.

Bericht über die Thätigkeit des öffentlichen chemischen Laboratoriums von Dr. Hundeshagen und Dr. Philipp zu *Stuttgart* in der Zeit vom 1. Januar 1897 bis 31. December 1898.

Bericht des chem.-hygienischen Untersuchungsamtes der Stadt Stralsund für die Zeit vom 1. April 1894 bis 31. März 1899 von Dr. Albert Schlicht.

Bericht über die Thätigkeit des cantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt im Jahre 1898. Dem Sanitätsdepartement erstattet von Dr. H. Kreis, Cantonschemiker.

Bericht des cantonalen chemischen Laboratoriums in Bern über das Jahr 1898 von Dr. F. Schaffer, Cantonschemiker.

Jahresbericht des Cantonschemikers Dr. G. Ambühl *von St. Gallen* über das Jahr 1898, Separatabdruck aus dem Jahresbericht über die Verwaltung des Medicinalwesens und über die öffentliche Gesundheitspflege des Cantons St. Gallen für 1898.

Jahresbericht des Cantonschemikers des Cantons Thurgau für 1898. Von A. Schmid, Cantonschemiker in Frauenfeld.

Bericht über die Thätigkeit des chemischen Laboratoriums der Stadt Zürich im Jahre 1898. Von Dr. Alfred Birtschinger, Stadt-Chemiker.

Bericht über die Thätigkeit der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel des allgemeinen Oesterreichischen Apotheker-Vereines und des Wiener Apotheker-Haupt-Gremiums für die Zeit vom 23. August 1897 bis 1. September 1898, erstattet von dem Leiter der Anstalt Dr. M. Mansfeld. Sonderabdruck aus der Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins.

Bericht der k. k. Samen-Controlstation in Wien über die Zeit vom 1. August 1897 bis 31. Juli 1898. Von Dr. Theodor Ritter von Weinzierl, k. k. Director.

Bericht über die Thätigkeit der chemisch-technischen Versuchsstation des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie in der Oesterreichisch-Ungarischen Monarchie für die Zeit vom 1. Mai 1898 bis 30. April 1899.

V. Jahresbericht über die Thätigkeit der pomologischen Landes-Versuchs- und Samen-Control-Station in Graz vom 1. Juli 1896 bis 30. Juni 1897 erstattet von Dr. Eduard Hotler, Vorstand der Versuchsstation.

Bericht des Milchwirthschaftlichen Institutes zu Proskau über die Zeit vom 1. April 1898 bis 1. April 1899 von Dr. J. Klein, Director.

Bericht des milchwirthschaftlichen Institutes in Wreschen über das Jahr 1898. Von Dr. Tiemann, Director.

Bericht der Aufsichtsbehörde über Herstellung und Handel mit Lebensmitteln in Belgien. Monatsbericht der Regierung über Ausübung und Wirkung des Gesetzes vom 4. August 1890. Ministerium des Ackerbaues und der öffentlichen Arbeiten, Verwaltung der öffentlichen Gesundheitspflege, Brüssel, März 1899. Ergänzungsheft.

Bericht des öffentlichen Laboratoriums und Versuchsstation in Johannesburg (Süd-Afrikanische Republik) über das Jahr 1898 von Dr. J. Loevy.

Bemerkungen zur Stickstoffbestimmung nach der Kjeldahl'schen Methode von Maquenne und Roux[1]). Gewisse Uebelstände, die sich bei der Abscheidung des Quecksilbers durch Natriumsulfid in alkalischer Lösung bemerkbar gemacht haben, vermeiden Verfasser dadurch, dass sie das Na-Sulfid durch Natriumhypophosphit ersetzen und die Abscheidung des Hg in saurer Lösung vornehmen. Das Hg fällt hierbei vollständig als Metall aus. Man setzt zu der verdünnten, noch heissen schwefelsauren Flüssigkeit etwa 1 g des Reagens hinzu und schüttelt um. Die Ausfällung des Hg erfolgt augenblicklich und wird durch die Erwärmung der Masse auf 60—70° vervollständigt. Nach dem Erkalten fügt man die Natronlauge und zugleich eine geringe Menge geglühten Bimsteinpulvers hinzu und destillirt das NH_3 wie gewöhnlich ab. Die Destiliation geht im allgemeinen schneller vor sich, als bei der Verwendung des Na-Sulfids; die Operation ist in 1/2 Stunde beendigt, wenn 40—45 cc der Flüssigkeit übergegangen sind. Die Resultate sind genau, häufig ein wenig höher als die bei Verwendung von Na-Sulfid erhaltenen. Sie stimmen meistens mit den Werthen des Natronkalkverfahrens genau überein. Nach den Erfahrungen der Verfasser ist das Quecksilbersulfat die beste von allen Substanzen, die bis jetzt zur Beschleunigung der Oxydation der organischen Materie vorgeschlagen wurden.

Abänderung der Kjeldahl'schen Stickstoff-Bestimmung. Für Seide, Hornsubstanz, Leder etc. empfiehlt Sisley[2]) 1 bis 2 g Substanz mit 20 ccm reiner Schwefelsäure, 10 g krystallisirten Kaliumsulfates und 2 g entwässerten Kupfersulfates im Kjeldahl-Kolben zu erhitzen; die organische Substanz soll in 20 bis 30 Minuten zerstört sein, was durch die reinblaue Farbe der Flüssigkeit angezeigt wird — das Kupfersulfat geht unter den gegebenen Verhältnissen in Lösung.

Eine electrolytische Methode zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl wurde von Budde und Schoy[3]) beschrieben.

Die Verwendung der Kjeldahlschen Methode zur Zerstörung der organischen Substanz, bezw. zum sicheren Nachweis verschiedener Metalle in Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen empfiehlt Halenke[4]). Zum Nachweise des Zinks in Aepfelschnitten werden 50 g Substanz mit 175 ccm concentrirter

---

1) Bull. de la Soc.-chim. de Paris (3) 21. 312—314.
2) durch Chem. Ztg. 1899. 670.
3) Ztschr. f. anal. Chem. 1899. 344.
4) Ztschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genussm. 1899. S. 128.

Schwefelsäure (für 1 g Substanz 3,5 cc Säure) und 1 g Quecksilberoxyd in einem 3/4 *l*-Rundkolben bis zur Farblosigkeit gekocht, was etwa 8 Stunden dauert. Der 10 cc betragende Rückstand wird mit 250 cc Wasser aufgenommen, das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt, im oxydirten Filtrat das Eisen entfernt und dann im essigsauren Filtrat das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt. Ganz analog kann auch zur Bestimmung anderer, namentlich flüchtiger Metalle verfahren werden. — Zur Bestimmung des Zinks im Mehle werden für je 1 g Substanz 5 cc Säure genommen. Man verkohlt zuerst 25 g Mehl durch Zusatz von 30 ccm Säure, giebt dann nach je 10 Minuten dreimal weitere 10 cc Säure zu und schliesslich nach halbstündigem Erhitzen den Rest von 65 cc Säure. Unter Zugabe von Quecksilberoxyd wird in etwa 5 Stunden vollständig aufgeschlossen. Der Rückstand soll nicht mehr als höchstens 20 cc betragen und ist ev. in einer Platinschale einzuengen. Sodann wird wie oben verfahren. Von 0,004 g Zink in 25 g Mehl fand Verf. nach diesem Verfahren 0,0038—0,0039 g wieder.

Zur Bestimmung der verdaulichen Stickstoffsubstanz in Nahrungsmitteln bedient sich B. Sjollema[1]) an Stelle des sonst gebräuchlichen Magensaftes des Pepsins, mit dem dieselben sicheren Resultate gewonnen werden können. Die Ausführung der Pepsinmethode geschieht wie folgt: 2 g Substanz werden mit 430 cc Wasser, 1 g Pepsin und 16 cc 10%iger Salzsäure im Wasserbade bei 38—40° unter wiederholtem Schütteln digerirt. Die Digestion wird während 48 Stunden fortgesetzt und nach der Abkühlung bis zu 500 cc aufgefüllt. Während dieser Zeit werden dreimal je 11 cc 10%ige Salzsäure zugesetzt, und zwar 16 Stunden, 24 Stunden und 40 Stunden nach Anfang des Versuches. Die Flüssigkeit enthielt also schliesslich ungefähr 1 % Salzsäure. Die verdaulichen Stickstoffsubstanzen sind dann durch Wägung des Rückstandes zu ermitteln. *Zur Bestimmung des Reineiweisses* empfiehlt Verf. folgende Modification des bekannten Stutzer'schen Verfahrens: 1 g Substanz wird mit 50 cc Wasser gekocht, alsdann werden 50 cc Alkohol von 95 % zugesetzt. Der Alkoholzusatz, mit dem sofort nach Beginn des Siedens der Flüssigkeit begonnen wird, muss allmählich und unter fortwährendem Rühren geschehen. Sobald wie möglich werden dann 50 cc Wasser (kalt), zwei Tropfen einer kaltgesättigten Alaunlösung und die vorgeschriebene Menge der Kupferhydroxydmischung zugesetzt. Weiter wird wie gewöhnlich verfahren: Die Filtration wird auf einem Porzellantrichter mit einer Filtrirfläche von 10 cm Durchmesser unter Anwendung einer Wasserstrahlpumpe vorgenommen. Durch den Alkoholzusatz ist die Flüssigkeit viel weniger schleimig und lässt sich in der beschriebenen Weise durch Filtrirpapier filtriren.

Untersuchung und Bestimmung der Gelatine in Gummiarten und Nahrungsmitteln. Die Eigenschaft des Formaldehyds, beim

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 1899, 5.

Erhitzen mit albuminoïden Substanzen diese in heissem Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, Alkohol, Aether und anderen neutralen Flüssigkeiten unlöslich zu machen, kann nach A. Trillat[1]) zur Bestimmung der Gelatine selbst und insbesondere zur Ermittelung einer Verfälschung von Gummi oder Nahrungsmitteln mit Gelatine dienen. Man löst von etwaigen unlöslichen Beimengungen und dampft die Flüssigkeit zur Sirupdicke ein. Nun fügt man etwa 1 cc käuflicher Formaldehydlösung hinzu, setzt das Eindampfen fort, bis die Masse Pastenform angenommen hat und nimmt sie dann in siedendem Wasser wieder auf. Die Gegenwart von Gelatine wird durch einen unlöslichen Rückstand von hornartigem Aussehen angezeigt. Man lässt ihn 24 Stunden absetzen und wäscht ihn mit siedendem Wasser zur Entfernung eingeschlossenen Gummis nach dem Zerkleinern völlig aus. Schliesslich wird die Masse auf dem Wasserbade getrocknet und dann gewogen. Die Resultate dieser Bestimmungsmethode sind recht befriedigend; die Gegenwart von Zucker stört sie nicht. Zur Erkennung von Gelatine als Bestandtheil der Gelées des Handels leistet dieses Verfahren ebenfalls gute Dienste. Vor allem muss das Untersuchungsobject beim Zusatz des Formaldehyds Pastenform besitzen; etwa vorhandenes, beim Erhitzen coagulirbares Albumin oder albuminoïde Substanzen sind vorher durch Aufkochen zu entfernen.

J. Formánek[2]) hat eine *spectroscopische Methode zum Nachweis organischer Farbstoffe* ausgearbeitet, die keine genauen Kenntnisse der organischen Farbstoffe erfordert und von jedem Chemiker mit Erfolg benutzt werden kann. Er theilt die Farbstoffe nach der Form ihrer Absorptionsstreifen in Gruppen, bestimmt zunächst mit einem Spectroscop von geeigneter Dispersion die Gruppe, zu welcher der Farbstoff gehört, misst dann mit einer besonderen Vorrichtung die Lage des Streifens und beobachtet die Veränderungen von Farbe und Spectrum nach Zusatz von Salpetersäure, Ammoniak und Kalilauge. Auf Grund der so erhaltenen Ergebnisse kann man den Farbstoff in von F. hergestellten Tabellen finden.

Untersuchungen über den Einfluss der Beschaffenheit des Aethers auf die Ergebnisse der Fettbestimmung in Futtermitteln stellte Th. Methner[3]) an und fand, dass der Aetherextract, namentlich bei Schlempe, mit steigendem Gehalt des Aethers an Alkohol nur wenig zunimmt, bei 1 % Alkohol um 0,03—0,05 %, bei 10 % Alkohol nur um 0,25 %. Ungetrockneter Aether vom spez. Gew. 0,720—0,722 gab dagegen gegenüber trockenem Aether 0,3—1,2 % Extract mehr, nach dreiwöchentlichem Stehen über gebranntem Kalk und Destillation nur noch 0,09—0,14 %. Es erscheint demnach die Reinigung des käuflichen Aethers über ge-

1) Compt. rend. 127. 724/25.
2) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1899. S. 260.
3) Chem. Ztg. 1899. S. 37.

branntem Kalk genügend, eine Destillation über Natrium überflüssig.

Ueber die Bestimmung des Phosphors und Schwefels in den Pflanzen und deren Aschen von Berthelot[1]). Die für die Pflanzenphysiologie und Landwirthschaft so wichtige Bestimmung des Schwefels- und Phosphorgehaltes der Pflanzen, besonders des Getreides, ist oft sehr ungenau, wenn sie nach einer der gewöhnlichen Methoden ausgeführt wird. Die durch Behandlung der Pflanzen mit verdünnter, kalter HNO_3 erhaltenen Zahlen geben nur die Menge der von vornherein vorhandenen oder durch Hydratation leicht regenerirbaren Phosphorsäure- und Schwefelsäuremenge an. Die Gesammtphosphor- und Schwefelmenge der Pflanzen lässt sich durch einfache Veraschung oder längeres Erhitzen mit concentrirter HNO_3 nicht genau bestimmen, da die auf diese Weise erhaltenen Werthe immer zu niedrig ausfallen. Verf. hat in einer eingehenden Untersuchung die Ursachen des bei der Veraschung der Pflanzen entstehenden Verlustes an P und S festgestellt. Er weist darauf hin, dass genaue Zahlen nur dann erhalten werden können, wenn man die Bestimmung nach der von ihm bereits früher empfohlenen Methode ausführt, die auf einer genügend langsamen Oxydation durch freien Sauerstoff bei einer Dunkelrothgluth nicht übersteigenden Temperatur und Ueberleiten der Dämpfe über eine lange Schicht von Soda beruht. Die ebenfalls zum Ziele führende Oxydation mit Sauerstoff unter einem Druck von 25 Atm. ist weniger zu empfehlen, weil hier bedeutende Mengen Substanz verascht werden müssen, um die Bestimmung des P und S überhaupt zu ermöglichen.

b. Specieller Theil.

Milch.

Am 27. Mai 1899 wurde für Preussen ein neues Gesetz zur *Regelung des Verkehrs* mit Milch erlassen[2]).

Ueber den Werth der Fleischmann'schen Formel für die Milchanalyse. Da der in das Capitel Milch des schweizerischen Lebensmittelbuches aufgenommene Satz: „Für Molkereipraxis, nicht aber bei Beanstandungen, kann der Gehalt an Trockensubstanz mit hinreichender Genauigkeit aus dem specifischen Gewicht und dem Fette nach der Fleischmann'schen Formel festgestellt werden", den Glauben erwecken könnte, man habe damit dieser Formel den wissenschaftlichen Werth absprechen und sie aus dem Laboratorium ausweisen wollen, erklärt Edwin Ackermann[3]), dass

---

1) Compt. rend. 128. 17—23. 2) Apoth. Ztg. 1899. 647.
3) Milchztg. 1898. 770.



er wie die meisten seiner Collegen den grossen wissenschaftlichen Werth dieser Formel anerkennt und dieselbe für eine ausgezeichnete Controle der Bestimmung des specifischen Gewichtes, des Fettgehaltes und der Trockensubstanz hält. Wie scharf die nach der Formel bezeichneten Zahlen mit exacten Analysen übereinstimmen, ergiebt sich aus dem Bericht des milchwirthschaftlichen Instituts in Hameln, wo als grösste Differenz für die Trockensubstanz 0,3 beobachtet wurde. Aus diesem Grunde weisen auch die „Vereinbarungen" für das Deutsche Reich auf den Vortheil dieser Controle hin. Als Beweis für seine Auffassung führt Verfasser folgende von anderer Seite mitgetheilte Analyse einer „normalen" Milch an: Specif. Gewicht 1,0337, Fett 4,25 %, Trockensubstanz 12,2 %. Da die Fleischmann'sche Formel für die Trockensubstanz 13,8 % ergiebt, hält er die Analyse für falsch. Eine Controle mittelst der Formel hätte den Analytiker den Fehler rechtzeitig entdecken lassen und zu einer Wiederholung der Bestimmungen veranlasst.

Der Werth des Lactodensimeters für die Marktcontrole wird durch nachstehende Mittheilung aus dem Hamburger Polizeibericht vor Augen geführt: „Vom 1. Januar 1898 bis 30. September 1899 sind von den Officianten der Nahrungsmittelcontrole in Hamburg bei Prüfung der Milch mittelst der sogenannten Milchwaage in den dortigen Milchhandlungen in 89 Fällen Beanstandungen der feilgehaltenen Milch wegen Verdachts des Wasserzusatzes erfolgt. Durch die chemische Untersuchung der Milch wurde in 85 dieser Fälle ein Wasserzusatz sicher erwiesen, in 4 Fällen höchst wahrscheinlich gemacht. Es ergiebt sich aus diesen Zahlen, dass die Resultate der Milchprüfung mit Hilfe der Milchwaage mit denen der chemischen Untersuchung sich in bester Weise decken, mit Verwendung der Milchwaage also durchaus sichere Ergebnisse erzielt werden."

Ueber Untersuchung und Beurtheilung von Milch im Anschluss an die Reichsvereinbarungen; von E. Fritzmann[1]). Verf. verlangt, in den Reichsvereinbarungen bei Bestimmung des spec. Gewichts der Milch auf die Anwendung genauer Araeometer hinzuweisen, da bei Anwendung von Pyknometer oder der Mohr'schen Waage durch Aufrahmen Ungenauigkeiten entstehen können. Die Methode der freiwilligen Gerinnung der Milch zur Bestimmung des spec. Gewichts der Molken hält Verf. nicht für exact, da dieselbe durch freiwillige Säuerung der Milch entsteht und deshalb nicht immer gleichmässig sein wird. Er verlangt deshalb gleichzeitige Bestimmung des Säuregrades, zur Darstellung des Serums empfiehlt Verf. folgende Methode: 100 cc Milch werden in eine Medicinflasche von 150—200 cc Inhalt gegeben 0,4 cc Eisessig hinzugefügt und nach dem Mischen in Wasser von 80° stehen gelassen, bis sich das Caseïn abgeschieden hat. Darauf wird abgekühlt, das Serum abgegossen, nochmals in einer verschlossenen

---

1) Ztschr. f. öff. Chem. 1898. 544.

Flasche 5 Minuten in kochendes Wasser gestellt, abgekühlt und filtrirt. Das spec. Gewicht wird dann mit dem Pyknometer bestimmt. Zur Bestimmung der Trockensubstanz in Milch schlägt Verf folgendes Verfahren vor: 10 g Milch werden in einer kleinen Porzellan- oder Nickelschale mit 3 cc Alkohol und einigen Tropfen Eisessig vermischt, mit einem Glasstäbchen umgerührt und auf dem Wasserbade 2½ Stunden getrocknet. Bei Bestimmung des Säuregrades hält Verf. die Titration der verdünnten Milch für zweckmässig, zum Nachweis von Salpetersäure empfiehlt Verf. seine Methode[1]). Der Nachweis von Conservirungsmitteln ist für jede Probe angezeigt, welche sich nach 36stündigem Stehen im warmen Raume nicht verändert hat.

Physikalische Eigenschaften der Kuhmilch; von G. Abati und K. B. Sohn[2]).

Bestimmung des specifischen Gewichtes von saurer Milch. Werden 95 cc saurer Milch mit 5 cc Natronlauge (spec. Gew. 1,030) bei 15,5° C. versetzt, und falls dieser Zusatz nicht genügt, noch weitere 5 cc Natronlauge zugefügt, so erhält man bei Bestimmung des spec. Gewichtes mit dem Milchhydrometer stets niedrigere Werthe als zu erwarten stand. Da nach den Versuchen von L. de Koningh[3]) auch die Werthe frischer Milch bei gleicher Behandlung herabgedrückt werden, so scheint dieses Verhalten durch Ausscheidung von Calciumtriphosphat verursacht zu sein. Verf. schlägt vor, da der Fehler constant ist, 0,8° hinzuzufügen, um das wahre specifische Gewicht der sauren Probe zu erhalten.

Der Gefrierpunkt der Milch, dessen Schwankungen von verschiedenen Seiten zum Nachweis eines Wasserzusatzes herangezogen worden ist, lässt sich nach A. Lam[4]) zu diesem Zwecke ohne Weiteres nicht benutzen. Derselbe ist infolge der Veränderungen, welche die Milch bei längerem Stehen jederzeit erleidet, schon derartigen Schwankungen (bis 0,09° C.) unterworfen, dass nach dem Stande des Gefrierpunktes ein Schluss auf einen gewissen Wasserzusatz sehr gewagt erscheint. Im Mittel wurde der Gefrierpunkt reiner Milch zu 0,567° C. gefunden.

Fettgehalt der Milch. Infolge häufiger Anfragen über den Minimal-Fettgehalt für Milch in Breslau und anderen Städten wurde von dem chemischen Untersuchungsamte der Stadt Breslau das nachstehende statistische Material gesammelt:

Es fordern durch rechtsgiltige Verordnung folgenden Minimalgehalt der Milch an Fett bezw. Trockenrückstand:

---

1) d. Bericht 1898. 631.
2) Milchztg. 1899. 177; Ztschr f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 859.
3) Ztschr. f. angew. Chem. 1899. 720.
4) Pharm. Weekbl. v. Nederl. 35. No. 50.

	Fett	Tr.-R.		Fett	Tr.-R.
Aachen . . .	2,7	10,5	Hannover . .	2,7	—
Barmen . . .	2,7	—	Kaiserslautern.	3,3	12,0
Bielefeld . . .	3,0	11,5	Kolberg . . .	2,7	—
Coblenz . . .	2,6	—	Leipzig . , .	3,0	—
Dessau . . .	3,0	—	Lübeck . . .	2,5	11,0
Dresden . . .	3,0	—	Mainz . . .	2,8	—
Düren . . .	2,5—3,0	—	Meerane i. S. .	3,0	—
Düsseldorf . .	2,7	11,0	Meissen . . .	3,0	—
Eberswalde . .	2,5	—	München . .	3,0	—
Erfurt . . .	2,8	11,5	Nordhausen .	2,7	—
Elberfeld . .	2,7	—	Offenbach . .	3,0	—
M.-Gladbach .	2,7	10,9	Plauen . .	3,0	—
Gnesen . . .	2,7	—	Potsdam . .	2,7	—
Görlitz . , .	2,7	11,0	Worms . . .	2,8	—
Gotha . . .	2,5	11,0	Wurzen . . .	3,0	—
Grabow . . .	2,7	—	Zwickau . . .	3,0	—
Hamburg . .	2,7	—			

Untersuchungen über die araeometrische Fettbestimmungsmethode in der Milch; von H. Timpe[1]).

Ueber eine mögliche Fehlerquelle bei den Abänderungen des Leffmann-Beam'schen Verfahrens zur Fettbestimmung in der Milch; von H. Droop-Richmond und F. R. O. Shaugnessy[2]).

Die Fettbestimmung nach Gerber giebt richtige Resultate nur bei Mischung der Flüssigkeiten in der Reihenfolge: Schwefelsäure, Milch, Amylalkohol. Bei Einhalten der ursprünglich von Gerber angegebenen Reihenfolge: Säure, Alkohol, Milch wird die Fettmenge, besonders an warmen Tagen, bis zu 0.5% zu hoch gefunden, da concentrirte Schwefelsäure und Amylalkohol eine in verdünnter Säure unlösliche ölige Verbindung eingehen.

Massenuntersuchung von Milch auf Fettgehalt; von Nahm[3]). Verf. hat das früher von ihm beschriebene Verfahren für Massenuntersuchungen ausgearbeitet und giebt jetzt folgende Arbeitsweise an: In die Prüfer, mit Gummiboden und graduirter Messröhre wird die Lauge und die Milch nebst etwa 10 Metallkügelchen eingefüllt. Die Prüfer werden in eine um ihre horizontale Achse drehbare, mit Wasser von 70° gefüllte Trommel gesetzt die man 6 Minuten bei einer Tourenzahl von 70 Umdrehungen in der Minute rotiren lässt. Nachdem man durch Horizontallegen der Trommel das Fett sich hat sammeln lassen, nimmt man die Prüfer heraus. Das Einstellen auf den Nullpunkt ist mit Hülfe des elastischen Bodens und des Verschlussstäbchens leicht zu bewerkstelligen. Verf. der bis jetzt Apparate für bis zu 60 Proben hergestellt, giebt die Resultate als um höchstens 0,05 % von der

1) Chem.-Ztg. 1899. 436—455. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 862.

2) Analyst 1899. 146. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 863.

3) Milch-Ztg. 1899. 5—6. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm.

Gewichtsanalyse abweichend an und berechnet die Kosten für eine Bestimmung auf ca. 1 Pf. für die Lösung.

Das Soxhlet'sche aräometrische und das Gottlieb'sche Fettbestimmungsverfahren; zugleich ein Beweis für die Correcturbedürftigkeit der Soxhlet'schen Tabelle; von J. Klein[1]).

Beiträge zur Fettbestimmung der Milch; von M. Kühn[2]).

Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch empfiehlt A. Bonnema[3]) folgende sich an die Rusting'sche Traganthmethode zur Alkaloïdbestimmung anlehnende Methode als schnell, exact und billig: In ein Medicinglas von 100 g giesst man 10 cc Milch und fügt 1½ cc Kalilauge (20 g KOH auf 100 cc) zu. Diese Mischung wird einen Augenblick geschüttelt und dann 25 cc Aether hinzugefügt. Das Medicinglas wird dann geschlossen und in der warmen Hand 5 Minuten tüchtig geschüttelt. Der Inhalt des Glases gelatinirt dabei meist. Nun stellt man das Glas geschlossen einige Zeit in kaltes Wasser, fügt dann dem Inhalte schnell 2 g Traganth hinzu und schüttelt abermals tüchtig. Der Traganth nimmt alles Wasser auf, während der Aether wasserfrei und klar erscheint. Nach dem Schütteln mit dem Traganth stellt man das Glas wieder einige Zeit in kaltes Wasser und misst 10 cc des klaren Aethers ab. Der Aether wird in eine zuvor genau gewogene und getrocknete Glasschale gegossen und die Messröhre noch mit ein wenig Aether nachgespült. Diesen Aether fügt man zu dem in der Glasschale, verdampft jetzt bei geringer Wärme, trocknet bis zu constantem Gewichte und wägt. Der Unterschied der gefundenen Gewichte der zwei Wägungen ist nun der Fettgehalt von 4 cc Milch, da in 25 cc Aether das Fett von 10 cc Milch aufgelöst ist.

Bestimmung von Fett in der Milch unter Verwendung von Petroläther als Lösungsmittel. Auf Grund verschiedener Versuche haben H. Droop Richmond und C. H. Rosier[4]) folgende Arbeitsweise angenommen:

9 cc Schwefelsäure (90--91% H_2SO_4) werden in ein ca. 50 cc fassendes Reagensrohr gemessen, welches grade oberhalb des Punktes, bis zu dem 20 cc reichen, etwa eingeengt ist. Dann wägt man 10 g Milch in das Rohr, wobei darauf zu achten ist, dass sich Milch und Säure nicht mischen, fügt 0,9 cc Amylalkohol hinzu, verkorkt das Rohr und schüttelt gut; nach dem Abkühlen auf ca. 25° C. setzt man 20 cc Petroläther hinzu und schüttelt gut. Nach erfolgter Abscheidung wird noch 2 Mal durchgeschüttelt und absitzen gelassen; dann wird der Petroläther in ein 20 cc Wasser enthaltendes Rohr getrieben, durchgeschüttelt und abscheiden gelassen. Nach der Trennung vom Wasser wird der Petroläther in ein tarirtes Gefäss gebracht. Man fügt nun zu der sauren Flüssigkeit noch weitere Mengen Petroläther, treibt sie in die das Wasser enthaltende Röhre, dann in das tarirte Gefäss u. s. w. Die mit dieser Methode, bei der also Aether vollkommen vermieden ist, erhaltenen Resultate sind recht genau.

---

1) Milchzeitung 1898. 597. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 421. 2) Milchzeitung 1898. 755—772. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 421.
3) Pharm. Weekbl. v. Nederl. 36, No. 6.
4) The Analyst 1899, d. Chem.-Ztg. 1899, Rep. No. 22.

Zur Rahmuntersuchuug mit Gerber's Acidbutyrometrie; von M. Kämnitz[1]).

Die Bestimmung des Fettgehaltes in condensirter Milch wird im Gesundheitsamt in Massachusetts nach Angaben von Leach[2]) in folgender Weise vorgenommen; Man verdünnt 40 g des Musters mit Wasser auf 100 cc und füllt von dieser Lösung 15 cc (= 6 g Milch) in einen Schüttelkolben mit graduirtem Hals, der gestattet $^1/_{10}$ Procente abzulesen. Dann füllt man mit Wasser bis etwa zum Halse des Gefässes auf, fügt 3,5 cc Fehling'sche Lösung hinzu und schüttelt tüchtig durch. Nach einiger Zeit haben sich die durch die Kupferlösung gefällten Proteïde mit dem Fett abgeschieden, was durch Abkühlen bedeutend beschleunigt werden kann. Man zieht dann die überstehende klare Flüssigkeit sorgfältig ab, wäscht den Niederschlag durch Dekanthiren dreimal mit Wasser und fügt dann 25 cc Schwefelsäure zu. Durch Centrifugiren wird das Fett abgeschieden und die Menge desselben an der Graduirung des Halses abgelesen. Die Zahl der $^1/_{10}$ Procente giebt, mit 6 multiplicirt, den Procentgehalt der Milch an Fett an.

Die Fettbestimmung in condensirter Milch vermittelst der Acidbutyrometrie; von N. Gerber und M. M. Crandijk[3]).

Methode zur Analyse condensirter Büchsenmilch; von F. S. Hyde[4]).

Gleichzeitige Bestimmung von Trockensubstanz, Fett und Asche in der Milch nach H. Timpe[5]). Ein Goochtiegel von 45 mm Höhe und 40 mm grösster Weite wird mit feinfaserigem Asbest bis zu etwa 1 cm vom Rande entfernt mässig fest gestopft, geglüht etc. und gewogen. Die in dem Tiegel enthaltene Asbestmasse saugt bequem 10 bis 12 cc Milch auf, ohne dass eine Spur von Feuchtigkeit an dem durchlochten Boden hervortritt. Um indessen ganz sicher zu gehen und zudem die Zeit des Trocknens abzukürzen, verwendet man ca. 5 cc Milch, welche auf die Oberfläche der Asbestpackung gebracht wird. Die Wägung des Tiegels mit Milch muss sehr schnell geschehen, da die Verdunstung an der Oberfläche eine sehr energische ist; event. wird man sich eines Deckels während der Wägung bedienen. Der Tiegel kommt hierauf sogleich in den Trockenschrank und zwar so, dass der Boden desselben auf eine Oeffnung in der durchlochten Platte des Schrankes zu stehen kommt, um die Luftcirculation durch das Innere des Tiegels zu ermöglichen und somit das Trocknen zu beschleunigen. Letzteres geschieht wie gewöhnlich bei 100 bis 102° C. Die Gewichtsconstanz ist unter den angegebenen Verhältnissen in 4 bis 5 Stunden erreicht. Nach der Bestimmung der Trockensubstanz

1) Milchztg, 1898. 694. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 423.
2) Pharm. Journ. 1899, No. 1533.
3) Milchztg. 1898. 611. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 422.
4) Journ. Amer. Chem. Soc. 1899. 439. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 866.
5) Ztschr. f. öff. Chem. 1899, No. 19.

wird der Tiegel zum Zwecke der Fettbestimmung in den Soxhlet'schen Extractionsapparat gebracht, den man allerdings bei den angegebenen Dimensionen des Tiegels eigens wird anfertigen lassen müssen. Der Aether geht durch die Asbestmasse hindurch und tritt durch den Siebboden des Tiegels aus, ohne eine Spur von sonstigen Bestandtheilen ausser dem Fett mitzunehmen. Die Extraction ist bei 8 bis 10 maligen Durchgehen des Aethers eine vollständige. Um das Hineinfallen von fremden Partikelchen aus dem Kühlrohr in den Tiegel zu vermeiden, bringt man über letzterem eine Kappe von entfettetem Filtrirpapier an. Nach beendigter Extraction wird der Tiegel aus dem Apparat entfernt, zu welchem Zwecke man letzteren unbedenklich mit der Oeffnung schräg nach unten kehren kann, da die mit der Trockensubstanz durchsetzte Asbestmasse ein fest zusammenhängendes Ganzes bildet. Nachdem der Tiegelinhalt erst durch mässiges, später etwas stärkeres Erhitzen vom Aether befreit ist, wird geglüht, zuletzt mit starker Bunsenflamme, wobei der Tiegel schräg zu legen ist. Nach längstens einstündigem Glühen ist die Oberfläche weiss und die Veraschung vollständig. Der Tiegel kann dann sogleich ein zweites oder drittes Mal benutzt werden, muss aber dann mit Salzsäure und heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und aufs Neue geglüht werden, da bei einer Anhäufung von Salzen die Resultate ungenau werden.

Apparat zur Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettgehaltes der Milch nach S. Sonn[1]). Der Apparat besteht aus einem Glasrohr, einer vernickelten Kapsel mit Heber und einem verschliessbaren Aluminiumschiffchen. Dieses wird mit circa 2 g entfetteter Watte beschickt und verschlossen gewogen. Darauf lässt man 20 cc Milch auf die Watte tropfen und wägt wieder. Das geöffnete Schiffchen kommt alsdann in den Dampftrockenschrank, woselbst es bis zum constanten Gewicht bleibt. Aus dem Rückstande berechnet man die Trockensubstanz. Hierauf bringt man die Kapsel mit eingelegtem Schiffchen in das Glasrohr, welches mit Fettkolben und Kühler verbunden wird. Das nach der Extraction abermals getrocknete Schiffchen wird gewogen und der Fettgehalt aus dem Gewichtsverlust bestimmt. Zur Controle dient die Gewichtszunahme des Fettkolbens. Der Apparat, welcher sich durch Haltbarkeit und bequeme Handhabung vortheilhaft auszeichnet, kann auch zu anderen Extractionen Verwendung finden, wenn an Stelle des Aluminiumschiffchens eine Schleicher'sche Hülse eingesetzt wird.

Die Acidität der Milch ist nach L. Tourchot[2]) bei normaler Milch constant und zwar erfordern 10 cc Milch 1,4 bis 1,6 cc $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge zur Neutralisation. Milch von frisch milchenden Kühen hat höhere Acidität, bis 1,8 cc Natronlauge, und dies dauert bis 2 Wochen nach dem Kalben. Diese Milch

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1899, No. 6.
2) Chem Ztg. 1899. Rep. 234.

gerinnt nicht so schnell, verdirbt aber schneller als normale. Verf. schreibt diese Eigenschaften dem geringen Lactosegehalte zu. Wenn die Acidität der Milch im Sommer 1,7 cc, im Winter 1,6 cc bei Stallfütterung überschreitet, ist die Milch zu beanstanden, da sie entweder zu alt, das Vieh schlecht versorgt, unsauberes Gefäss verwendet ist oder eine Kuh vor noch nicht 3 Wochen gekalbt habe. Ebenso sei bei einem Sinken der Acidität unter 1,2 im Winter und 1,4 im Sommer betrügerischer Wasserzusatz oder eine kranke Kuh zu vermuthen.

A. Schmidt[1]) hat constatirt, das der *Säuregrad in gewässerter Milch* auffallend niedriger ist, als in normaler Milch, weshalb, worauf auch von anderer Seite schon hingewiesen wurde, die Säurebestimmung nur in unverdünnter Milch ausgeführt werden darf.

Zur Bestimmung des Säuregrades der Milch zieht G. Walck[2]) die Einwirkung von 68%igem Alkohol auf dieselbe heran. Man kann seinen Erfahrungen nach hierbei den Satz zu Grunde legen: Je geringer die zum Eintreten einer Gerinnung nothwendige Alkoholmenge ist, um so grösser ist der Säuregrad der Milch. Verf. hat dies in verschiedenen Tabellen festgelegt und hierdurch eine Handhabe zur annähernden quantitativen Bestimmung der Milchsäure geliefert. Bezüglich der Einzelheiten dieser Arbeit sei auf das Original verwiesen.

Einige Versuche über den *Einfluss des Lichtes auf das Sauerwerden der Milch* stellte G. Fascetti[3]) an, indem er mittels Titration das Sauerwerden gleicher Milchproben in verschieden gefärbten Gefässen beobachtete. Er fand, dass die verschiedene Farbe der Belichtung so gut wie ohne Einfluss auf die gewöhnlichen Milchsorten ist, dagegen ruft das gefärbte Licht ein stärkeres Sauerwerden der pasteurisirten Milch hervor als gewöhnliches Licht.

Die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch und in Milchpräparaten; von G. Appiani[4]). Da in der Milch neben anderen Eiweisssubstanzen auch Milchpepton und Hemialbuminosen enthalten sind, welche Fehling'sche Lösung reduciren und dadurch ein Plus an Zucker bei der Gewichtsanalyse bedingen, andrerseits aber dadurch, dass sie linksdrehend wirken, bei der Polarisation zu wenig Zucker finden lassen, so müssen diese Stoffe vorher entfernt werden und zwar geschieht dieses nach Appiani bei der Polarisation zweckmässig durch neutrale Quecksilbersalze, bei der Reduction mit Fehling'scher Lösung durch Bleiacetat. Für normale Milch sind auf 50 cc 20—25 cc 10%iger Bleiacetatlösung oder 2—3 cc 10%iger Quecksilberacetatlösung ausreichend. Für 50 g condensirte Molken sind 100—150 cc Bleiacetatlösung oder 10—30 cc Quecksilberacetatlösung erforderlich.

---

1) Jahresbericht des Untersuchungsamtes im Kanton Thurgau. 1899.
2) Pharm. Ztg. 1899. No. 101.
3) d. Chem. Centralbl. 1899. I. S. 754.
4) Staz. sperim. agr. Ital. 1898. 449.

Eine abnorm zusammengesetzte Milch untersuchte C. B. Sohn[1]). Dieselbe wurde gegen Ende der Lactation von einer Kuh producirt, welche sich beim Schlachten als nicht gesund erwies. Die Zusammensetzung der Milch war folgende: Spec. Gew. 1,0381, Trockensubstanz 42,107 %, Fett 25,57 %, Fettfreie Trockensubstanz 16,537 %, Zucker 2,3231 %.

Die Berechnung des zugefügten Wassers in gewässerter Milch; von H. Droop-Richmond[2]). Verf. schlägt vor, zur Berechnung des Wassers statt der fettfreien Trockensubstanz die Summe aus den für das spec. Gew. abgelesenen Laktodensimetergraden und dem Procentgehalt an Fett zu benutzen. Er hat nämlich gefunden, dass diese Summe eine constantere Zahl ist als die fettfreie Trockensubstanz und im Mittel ungefähr 36 beträgt und dass die Bestimmung des spec. Gew. und des Fettes in Milch geringeren Irrthümer unterworfen ist als die Bestimmung der Trockensubstanz. Verf. hat die angegebene Methode an einer Reihe von gewässerten Milchproben als zuverlässig erkannt.

Zur Bestimmung des Schmutzgehaltes in Milch schlägt R. Eichloff[3]) folgendes Verfahren vor.

In einem Becherglase werden auf einer gewöhnlichen Waage 300 g Milch bis auf ganze Gramm genau abgewogen und damit 8 Reagensgläschen von starkem Glase, 15 cm Länge und 1,5 cm Weite so gefüllt, dass sie etwa einen Finger breit vom oberen Rande leer bleiben. Den Rest aus dem Becherglase spült man mit der Spritzflasche in die Reagensgläschen, so dass sie alle bis zum Rande gefüllt sind. In gleicher Weise füllt man weitere 8 Gläschen für eine Parallelbestimmung, bringt alle in die Hülsen der zum Flensburger Milchprüfer gehörenden Centrifuge und schleudert 5 Minuten bei einer Geschwindigkeit von 30 Kurbelumdrehungen in der Minute, wobei die Trommel 2000 Touren in der Minute macht, aus. Hierbei hat sich der ganze Schmutz zu Boden gesetzt. Die an der Oberfläche befindliche, etwa 0,5 cm dicke Rahmschicht spritzt man mit der Spritzflasche heraus, hebert die Milch ab und bringt sämmtliche Milchreste, nachdem man den Schmutz aufgerührt hat, in ein Röhrchen, centrifugirt wie vorher und filtrirt unter Anwendung der Saugpumpe durch ein bei 105° C. getrocknetes und gewogenes Asbeströhrchen, wäscht aus, bis die Flüssigkeit klar abläuft, trocknet bei 105° C. und wägt. — Die bisher zur Bestimmung des Schmutzgehaltes in Milch gebräuchliche Stutzer'sche Methode giebt nach Verf. keine zuverlässigen Ergebnisse.

Ueber Ziegenmilch und den Nachweis derselben in der Kuhmilch; von Schaffer[4]).

Zur Prüfung der Milch auf Formaldehyd bedienen sich Leonard und Smith[5]) eines Verfahrens, welches auf folgender Beobachtung beruht.

Beim Erhitzen von Formaldehyd enthaltender Milch mit concentrirter Salzsäure entsteht eine violette Färbung, die als eine sehr empfindliche Reaction auf Formaldehyd betrachtet werden kann, welcher bis $^1/_{1000000}$ nachweisbar ist. Diese Reaction tritt nicht auf in Gegenwart von reducirenden, findet aber statt auf Zusatz von oxydirend wirkenden Körpern, wie Eisenchlorid oder Bromwasser. Hehner hatte bekanntlich früher eine ähnliche

1) Milchztg. 1898, 760. 2) Analyst 1898, 169; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 238. 3) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1898, S. 678. 4) Molkereiztg. 1899, 476; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 861. 5) Soc. of publ. analysts in London, durch Chem. Ztg. 1899.

Reaction empfohlen, welche darauf beruht, dass beim Zusammenbringen von Milch, Formaldehyd und 94 %iger Schwefelsäure ein blauer Ring entsteht. In Gegenwart von Formaldehyd entsteht durch Zusatz von Salzsäure zu Milch eine Masse, die weit unlöslicher ist als in Abwesenheit von Formaldehyd. Vielleicht ist die violette Färbung einer Umwandlung des Caseïns oder der Verbindung des Caseïns mit dem Formaldehyd zu verdanken.

Der Nachweis von Formaldehyd in der Milch; von Ad. Leys[1]). Zum Nachweis von Formaldehyd in der Milch eignen sich nach Verf. nur folgende drei Reagentien die stets sämmtlich und in der folgenden Reihenfolge angewendet werden müssen. I. Phloroglucinlösung nach Jorissen. 25 cc Milch werden mit 10 cc Phloroglucinlösung (1 : 1000), das Gemisch mit 5—10 cc auf das Dreifache mit Wasser verdünnter gewöhnlicher Kalilauge versetzt. Reine Milch färbt sich grünlich und wird halb transparent; bei Gegenwart von Formaldehyd tritt eine wenige Minuten andauernde Lachsfärbung ein. Die Reaction ist bis zu einem Gehalte von $^1/_{500000}$ Formaldehyd sehr deutlich und gestattet bei Vergleich mit nicht desinficirter Milch noch den Nachweis von $^1/_{1000000}$. Da geringe Veränderungen der Farbe durch Kalilauge auch in stark gekochter oder gefärbter Milch verursacht werden, so sind vor Anwendung der Phloroglucinprobe folgende Vorproben zu machen: 1. Die Milch färbt sich auf Zusatz von Kalilauge schwach rothbraun: stark gekochte Milch. 2. 10 cc Milch werden mit 20 cc der Adam'schen ätherisch-alkoholischen Ammoniaklösung versetzt: a) die untere Schicht der Mischung bleibt undurchsichtig: gekochte Milch; b) die untere Schicht färbt sich grünlich und fluorescirt schwach: die Milch ist mit Orleans gefärbt; c) die obere Schicht färbt sich goldgelb; die Milch wird mit Kalilauge versetzt rothbraun: die Milch ist mit Chrysoïn gefärbt. Bleibt bei diesen Vorproben eine Verfärbung der Milch aus, so wendet man die Phloroglucinlösung an. II. 100 cc Milch werden in einem 4 l Kolben abdestillirt, bis die Menge des Destillates 15—20 cc beträgt. Das Destillat färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen der von Gayon angegebenen, etwas veränderten Lösung nach wenigen Minuten noch bei Gegenwart von $^1/_{1000000}$ Teil Formaldehyd intensiv rothviolett. Die betreffende Lösung erhält man, wenn man zu einer Lösung von 1 g Fuchsin in 1000 g Wasser 10 cc Bisulfitlösung von 30° B und nach Abschwächung der Farbe 10 cc conc. Salzsäure zufügt. Die sich hierbei bräunende Lösung ist nach wenigen Tagen farblos. III. Zusatz von Gayon'scher Lösung zu der nicht destillirten Milch. Die farblose Gayon'sche Lösung färbt sich auf Zusatz von Milch, wird aber durch Ansäuern mit Salzsäure wieder entfärbt. Bei Gegenwart von Formaldehyd dagegen entsteht nach dem Ansäuern eine blaue Färbung. Bei geringen Mengen muss man 8—12 Stunden warten. Sämmtliche Reactionen werden am besten in Reagensgläsern ausgeführt.

---

1) Journ. Pharm. Chim. 1899, 108; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 867.

Zum Nachweis des Formaldehyds in Milch mittelst Phloroglucin giebt man 1 bis 2 cc einer 0,1 %igen wässerigen Phloroglucinlösung nebst einigen Tropfen Kali- oder Natronlauge zu 8 bis 10 cc Milch. Bei Anwesenheit von Formaldehyd tritt Rothfärbung auf. Vanino[1]) hat nun nachgewiesen, dass Phloroglucin nur bei ganz verdünnten Lösungen brauchbar ist. 10 bis 30 %ige Formaldehydlösungen geben keine oder nur eine äusserst schwache Reaction, 3 %ige Lösungen zeigen himbeerrothe Färbung, während die stärksten Färbungen zwischen 0,00004 bis 0,5 % auftreten; 0,000004 Formaldehyd giebt noch eine sichtbare Reaction.

Nachweis von Salicylsäure und Benzoësäure in der Milch. Nach G. Breustedt[2]) leiden die in den Vereinbarungen zur einheitlichen Beurtheilung von Nahrungsmitteln u. s. w. (Jul. Springer's Verlag in Berlin) angegebenen Methoden daran, dass sie theils überflüssig, theils wegen der eintretenden Emulsionsbildung langwierig sind. Der Nachweis der Salicylsäure gestaltet sich einfacher in folgender Weise: In einem mit angeschmolzener Kugel von etwa 20 cc Inhalt versehenen grossen Reagensglase werden 10 cc Milch mit 10 cc rauchender Salzsäure bis zur Rothfärbung erhitzt. Nach dem Abkühlen mischt man mit 20 cc Aether, hebt den sich schnell absetzenden Aether ab, lässt diesen verdunsten, schüttelt das zurückbleibende Fett kräftig mit etwa 5 cc heissem Wasser, filtrirt sofort und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen einer 1 %igen Eisenchloridlösung. Es gelang auf diese Weise noch 0,0005 g Salicylsäure in 10 cc Milch nachzuweisen. Auf Benzoësäure (und gleichzeitig Salicylsäure) prüft man wie folgt: 25 cc Milch werden mit 25 cc Wasser und 10 cc Fehling'scher Kupfersulfatlösung versetzt, worauf man ca. 2,5 cc N.-Kalilauge so vorsichtig hinzufügt, dass die Flüssigkeit noch sauer reagirt. Man erwärmt kurze Zeit im Wasserbade und saugt das ausgeschiedene Kupfercaseïnat, welches überdies alles Fett einschliesst, ab. Das völlig klare, meist noch etwas kupferhaltige Serum wird mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und nun einmal mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem die sehr prompt eintretende Abscheidung des Aethers erfolgt ist, trennt man denselben, lässt verdunsten, und weist im Verdunstungsrückstande Salicylsäure und Benzoësäure nach und zwar Salicylsäure durch verdünnte Eisenchloridlösung und Benzoësäure, indem man den Verdunstungsrückstand in 1—2 cc Wasser löst, 1 Tropfen 10 %ige Eisenchloridlösung zufügt und einige Minuten kocht. Die Abscheidung brauner Flocken von benzoësaurem Eisen beweist die Anwesenheit von Benzoësäure.

Alkoholhaltige Milch. A. Petermann[3]) untersuchte, um die von vornherein aus physiologischen Gründen unwahrscheinliche Behauptung zu entkräften, dass die Milch von Kühen, die mit Brennereischlempe gefüttert werden, alkoholhaltig sei, derartige Milch und fand, wie zu erwarten war, nicht die geringste Spur von Alkohol.

1) Pharm. Centrh. 1899, S. 101. 2) Arch. d. Pharm. 1899, 3.
3) Bull. Assoc. 1899, 148.

Die Verwendung von Alkalichromaten zur Conservirung der Milch kommt nach Leys[1]) immer mehr in Gebrauch. Die angewendete Chromatmenge (meist in Verbindung mit Formaldehyd) beträgt 1:100000. Bei höherem Gehalte wird die Asche der Milch (von 50 cc bei Kirschrothgluth erhalten) bereits eine Färbung zeigen. Zum Nachweis von geringeren Mengen werden 100 bis 150 cc Milch eingedampft, verascht, und die Asche mit einigen cc dest. Wasser ausgelaugt. In dem Filtrat wird das Chrom durch folgende Reactionen nachgewiesen:

1. Eine durch Indigcarmin in der Nuance der Fehling'schen Lösung gefärbte conc. Salzsäure wird durch Spuren von Chromat sofort entfärbt. 2. Setzt man zu dem Filtrat einige cc eines Reagens, das aus reinem Anilin und käuflichem Toluidin, in überschüssiger Furfurolfreier Essigsäure gelöst und mit Wasser verdünnt bis zur schwachgelben Färbung, besteht, und kocht 2 bis 3 Minuten, so tritt nach kurzer Zeit fuchsinrothe Färbung ein. 3. Während diese beiden Reactionen nur das Vorhandensein eines oxydirenden Körpers zeigten, wird das Chrom nach Barreswil durch Wasserstoffperoxyd nachgewiesen, wobei die vorübergehende Blaufärbung durch Perchromsäure auftritt.

Ein Verfahren zur Conservirung von Milch mittelst Ozons hat sich C. E. Umbeck in Köln patentiren lassen. Der Erfindung liegt die Entdeckung zu Grunde, dass Milch von höherer Temperatur, beispielsweise von 37° C. mittelst Ozon in kürzester Zeit und vollkommen zum Gerinnen gebracht wird, gegenüber der Milch gleicher Herkunft von Kellertemperatur (etwa 10° C.). Von dieser Thatsache ausgehende Versuche ergaben, dass bei solcher Milch, welche eine dem Gefrierpunct des Wassers nächstliegende Temperatur besitzt, durch Behandlung mittelst Ozons eine ausserordentlich schwache Gerinnung der Caseïnsubstanz stattfindet, dass ferner bis nahe zum Gefrieren abgekühlte Milch (circa 3° C.) mittelst Ozon behandelt werden kann, ohne dass überhaupt eine unerwünschte Veränderung derselben aufträte. Solcher Art behandelter Milch ist, auf längere Dauer in geschlossenen Gefässen aufbewahrt, unempfindlich gegen wechselnde Temperaturen. Vollständig ist die Conservirung der Milch erst dann, wenn sich während der Zuleitung die Milch gehalten hat.

Neues Verfahren der Milchaufbewahrung. In London behandelt man jetzt frische Milch in Flaschen mit Sauerstoff und Kohlensäure unter Druck von einigen Atmosphären. Es soll dadurch möglich sein, Milch 50 bis 60 Tage in frischem Zustande zu erhalten. Die Flaschen sind siphonähnlich eingerichtet. Eine bacteriologische Untersuchung der conservirten Milch steht noch aus[2]).

Die Eismilch in ihrer Bedeutung für die Versorgung der Grossstädte. In einem Vortrag im D. Milchwirthsch. Verein entwickelte du Roi[3]) seine Ansichten über den Nutzen, welche die Ueberführung der Milch in gefrorenem Zustand zum Zwecke des Versandes für die Consumenten bedeutet und zwar kommen seiner Meinung nach besonders folgende hygienisch und wirthschaftlich wichtigen Punkte bei der Fabrikation von Eismilch in Betracht: 1. Sorgfältigeres Melken, weil die Landwirthe sich nicht mehr nach den Bahnzügen zu richten haben. 2. Bessere Qualität der Milch und weniger Betrug, weil man mehr Zeit hat, die Milch auf den Sammelplätzen eingehend zu untersuchen. 3. Haltbarere Milch 4. Vermeidung von allzu grossen Verlusten durch vieles Umgiessen der Milch. 5. Ersparniss an Zufuhr nach der Bahn. 6. Ersparniss an Eisenbahnfrachten, weil man in grossen Mengen waggonweise die Milch spediren könnte. 7. Rationellere Abfuhr der Eismilch vom Bahnhof zum Markte zu gelegener Zeit. 8. Bedeutend verrin-

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 314. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1899.
3) Ztschr. f. Kälte-Ind. 1899, No. 3.

gerte Arbeit und Ersparniss in den Molkereien, da die Nachtarbeit und das Verarbeiten grosser Quantitäten Milch bedeutend reducirt werden können. 9. Vermehrter Consum. 10. Besserer Ausgleich der grossen Schwankungen, sowohl der Production wie der Consumtion der Milch, besonders zu gewissen Jahreszeiten. 11. Bessere Production von Milchproducten aus derjenigen Milch, die dem städtischen Vertrieb nicht zugeführt werden kann, bessere Ausnutzung der Conjunctur des Milchmarktes und endlich Ersparniss an Gebäulichkeiten bezw. Raum.

Künstliche Milchpräparate; von Finkelstein[1]). Wenn auch in manchen ländlichen Gegenden Ernährung der Kinder mit Vollmilch gebräuchlich ist und kräftigen Kindern auch bekommt, so ist dieselbe doch nicht als allgemein empfehlenswerth zu bezeichnen, da sie eine grössere innere Arbeit erfordert, welche den kranken und schwachen Kindern zu ersparen ist. Es muss deshalb zunächst durch Verdünnung der Kuhmilch mit Wasser eine Verminderung des Eiweissgehaltes herbeigeführt und die dadurch gleichzeitig eintretende Verminderung an Fett und Kohlenhydraten durch Zusätze von Rahm oder Milchzucker wieder ausgeglichen werden. Man kann ferner der Schwerverdaulichkeit des Kuhcaseïns entgegenarbeiten durch Vorverdauung desselben mittelst peptischer Fermente, oder durch weitgehende Verdünnung der Milch und Zusatz leicht verdaulicher Eiweisskörper. Dementsprechend können die künstlichen Milchpräparate in folgende drei Klassen eingetheilt werden. 1. Milch mit vermindertem Eiweissgehalt und Anreicherung des Fettes: Gärtners' Fettmilch,

(Entspricht einer auf das doppelte Volum verdünnten Kuhmilch, die durch Centrifugiren in 1 Volum fast die ganze Fettmenge enthaltende Fettmilch und 1 Volum unbrauchbaren Rest geschieden wird. Bestandtheile: 1,67 % Eiweiss, 3,2 % Fett, 6 % Milchzucker. Preis: 1 Liter = Mk. 0,75.)

Backhaus' Milch Sorte II,

(Mischung von Rahm, Zucker und Wasser.)

2. Milch mit vermindertem Eiweissgehalt, Vorverdauung des Caseïns und Anreicherung des Fettes: Voltmer's Muttermilch,

(Durch Pankreasferment vorverdaute verdünnte Kuhmilch, Rahm und Zuckerzusatz. Preis: condensirt 1 kg = Mk. 2,50. Bestandtheile: trinkfertig 1,8 % Eiweiss (davon 1,4 % vorverdaut), 2,8 % Fett, 6,2 % Zucker. Es giebt drei Stufen mit etwas steigendem Eiweiss und Fettgehalt.)

Neueste Backhaus' Milch Sorte I,

(Auf $^4/_5$ condensirte Magermilch, aus der das Caseïn durch Lab gefällt ist; darauf Zusatz von Rahm. Neuerdings kommt dazu noch Vorverdauung des Eiweisses durch Trypsin. Bestandtheile: 1,75 % Eiweiss (davon 1,25 % Albumin), 3—3,5 % Fett, 6,25 % Milchzucker. Preis: 1 Liter = Mk. 0,72.)

3. Milch mit weitgehender Caseïnverminderung und Ersatz des fehlenden Eiweisses durch Lactalbumin, leicht lösliche Albuminate oder Peptonate: Backhaus' Milch Sorte I (s. oben), Rieth's Albumosemilch Ia,

(Mischung aus Sahne, Kuhmilch, Milchzucker, unter Zusatz von Albumose aus Hühnereiweiss. Preis: 1 Liter = Mk. 0,90.)

Somatose-Milch. Die Ergebnisse seiner Betrachtungen fasst Fin-

---

1) Therapie der Gegenwart 1899, 181.

kelstein ungefähr folgendermaassen zusammen: Ein erheblicher Vortheil der künstlichen Milchpräparate gegenüber der Kuhmilch ist nicht vorhanden. Sie sind jedoch von Nutzen, wenn sie vermöge ihrer genauen Abmessung und Sterilisirung eine bis dahin nicht einwandfreie Ernährung ersetzen. Bei schwachen oder kranken Kindern leisten sie in einer Reihe von Fällen gute Dienste; bei welchen Krankeitsformen sie geeignet sind, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, sondern muss im Einzelnen ausprobirt werden.

Zur Fütterung der Kindermilchkühe dürfen in Berlin laut einer Bekanntmachung des Polizeipräsidenten nicht verwendet werden: 1. Fabrikrückstände, wie Branntweinschlempe, Melasse und deren Präparate, Rübenschnitzel, Kartoffelpülpe (Kartoffelreibsel), Weizenkleber, Reisfuttermehl, Fleisch- und Blutmehl, frische, d. h. nicht getrocknete Biertraber, ferner Rapskuchen, Senfkuchen, Ricinuskuchen, Baumwollsamenmehl; 2. Schrot von Bohnen, Wicken und Lupinen; 3. Stroh von Erbsen, Bohnen, Linsen, Wicken und Lupinen; 4. Rüben aller Art und rohe Kartoffeln; 5. Rüben- und Kohlblätter, sowie anderes Grünfutter; 6. Küchenabfälle und 7. verschimmelte, ranzige, faulige, sauer gewordene oder sonstwie verdorbene Futtermittel jeder Art.

Die Prüfung der zur Kindermilch verwendeten Kuhmilch; von O. Appel[1]).

Ueber das Pasteurisiren von Milch für Säuglinge; von R. Oppenheimer[2]). In den letzten Jahren ist wiederholt darauf hingewiesen worden, dass pasteurisirte Milch bei genügender Haltbarkeit sich weit weniger chemisch verändert und darum bekömmlicher und wohlschmeckender ist, als die sterilisirte Milch. Bisher fehlte es an einem handlichen Apparat, um Kindermilch im Hause sicher und gut zu pasteurisiren. Verf. hat nun einen solchen Apparat construirt und sich von der Brauchbarkeit desselben durch lange und ausgedehnte Versuche überzeugt. Der Apparat besteht aus einem Wasserbehälter von Blech, dessen doppelte Wandungen mit Asbest gefüllt sind. Durch eine Oeffnung des Deckels führt ein Thermometer, welches die Temperatur des Wasserbades angiebt. In diesen Blechtopf kommt der Einsatz mit 8 Milchflaschen. Zum practischen Gebrauch füllt man den Topf bis zur Höhe der Milchsäule in den Flaschen mit kaltem Wasser, verschliesst und bringt ihn auf ein gelindes Herdfeuer. Sobald das Thermometer 75° zeigt, wird der Topf vom Feuer genommen und in unmittelbarer Nähe des Herdes niedergestellt. Nach einer halben Stunde, während welcher die Temperatur der Milch nicht unter 70° sinkt, wird der Deckel abgenommen und die Milch gut gekühlt. Dieselbe muss möglichst kalt, am besten im Eisschrank oder in kaltem Wasser aufbewahrt werden.

Molke zur Kinderernährung. Nach Henry Aschby[3]) ist Milch mit Zusatz von Molke allen modernen Milchpräparaten weitaus überlegen.

1000 g gute frische Milch werden auf 40° erhitzt, dann 2 Theelöffel Labessenz zugesetzt und einige Minuten stehen gelassen. Nach eingetretener Gerinnung wird das Ganze tüchtig durchgeschüttelt und dann durch feinen Muslin oder ein Seihtuch gegeben. Die erhaltene Molke wird zur Zerstörung des Labfermentes 20 Minuten lang auf 68° erhitzt. Derartige Molke mit oder ohne Zusatz von 30 g Milchzucker auf 1 l ist eine vortreffliche Nahrung für Neugeborene, die künstlich ernährt werden müssen. Einen Ersatz für Muttermilch bereitet man, indem man 1 Th. frischer Milch mit 2 Thl. sterilisirter Molke versetzt und auf 1 l. des Gemisches 15 g Milchzucker hinzufügt. Fettreicher kann man die Nahrung durch Zusatz von Rahm machen.

1) Milch-Ztg. 1899, 259; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 865.
2) Münch. med. Wchschr. 1899, S. 1462.
3) Edinb. med. Journ. 1899, No. 4; d. Deutsch. Med. Ztg. 1899, 593.

In allen Fällen ist es gut, auf 1 l 0,1 g Natriumbicarbonat hinzuzusetzen, um die Mischung neutral oder leicht alkalisch zu halten.

Milch für Diabetiker. Zur Herstellung einer von Milchzucker freien Milch für Diabetiker empfiehlt Lauritzen[1]) nach Williamson's Vorschrift das folgende Verfahren.

100 cc Sahne werden mit der dreifachen Menge Wasser gehörig gemischt und in einem zugedeckten Behälter an einen kalten Ort gestellt. Nach 12 Stunden langem Stehen wird die oben abgeschiedene fette Masse abgenommen. 50 cc dieser „ausgewaschenen" Sahne werden mit 200 cc kaltem Wasser gut gemischt, worauf soviel Salz zugesetzt wird, dass die Mischung einen angenehmen frischen Geschmack bekommt. Nach Geschmack kann man die Mischung auch mit Saccharin süssen oder nach Bedarf durch Zusatz von Hühnereiweiss den Eiweissgehalt erhöhen.

Ueber die Möglichkeit tuberkulöser Infection durch Milch und Milchproducte hat Jäger[2]) Untersuchungen angestellt und weist sicher nach, dass durch Milch, als auch durch Butter virulente Tuberkelbacillen auf Menschen übertragen werden können.

Die Milch- und Butterlieferung eines grossen Krankenhauses in Königsberg war einem Gut contractlich übertragen worden, dem regelmässige thierärztliche Untersuchung des Viehbestandes, jedoch keine Tuberkulinimpfung zur Bedingung gestellt war. Diese Milch untersuchte Verf. 100 Tage lang regelmässig. Die Untersuchung der Milch und Butter auf Tuberkeln führte er durch Thierversuche aus, indem er Milch und Butter auf Meerschweine verimpfte. Von sechs auf Meerschweine intraperitoneal verimpften Milchproben erzeugten zwei Tuberkulose, zwei Sepsis, zwei Thiere ertrugen die Impfung ohne Schaden. Drei Thiere impfte er mit 4 bis 5 cc geschmolzener Butter in die Bauchhöhle vermittelst einer Pravaz'schen Spritze. Von diesen drei Thieren wurde eins ausgeprägt tuberkulös befunden, wie der Sectionsbefund und weiteres Verimpfen von tuberkulösen Material auf andere Thiere erwies. Von den drei Butterproben war also eine Probe mit virulenten Tuberkelbacillen inficirt gewesen. Mikroscopisch gelang es Jäger, in 100 untersuchten Milchproben siebenmal Tuberkelbacillen zu finden. In 114 Milchproben ausgesprochen tuberkulöser Kühe hatte Ernst im Jahre 1889 bereits 5 % Tuberkelbazillen gefunden. Zugleich mit den Tuberkeluntersuchungen führte Verf. auch Bestimmungen des Milchschmutzes nach der Backhaus'schen Methode und Keimzählungen aus. Zur Bestimmung des Keimgehaltes benutzte er Molkengelatine, die er nach folgendem Verfahren herstellte: Durch Zusatz einer Messerspitze voll Lab wird in 1 l frischer Milch das Caseïn zum Ausfallen gebracht, die Molke abfiltrirt und durch Zusatz der üblichen Menge Gelatine, Pepton und Kochsalz und darauffolgendes Alkalisiren in üblicher Weise die Nährgelatine hergestellt. Hieraus folgt also, dass der Genuss der Milch in ungekochtem Zustande ebenso wie Butter zur Tuberkuloseübertragung beitragen können. Es muss daher einerseits die Rindertuberkulose mit Hilfe gesetzlicher Bestimmungen ausgerottet werden. Prüfung der Rinder auf Tuberkulose mit Tuberkulin, Absonderung der tuberkulösen Thiere von den gesunden und Ausschluss derselben von der Nachzucht, Deckung des Bedarfs der Consumenten an Milch und Milchproducten ausschliesslich mit Milch von nachweisbar tuberkulosefreien Kühen. Der Rahm, der zur Butter gewonnen wird, ist zu pasteurisiren und nachher mit dem Weigmann'schen Säurewecker zu impfen. Dieses Verfahren wird schon vielfach, besonders in Dänemark, angewendet und hat sich gut bewährt.

Käse.

Zusammensetzung und Nährwerth der Käse. In den gewöhn-

1) Therapie der Gegenwart 1899, 475. 2) Pharm. Centralh. 1899, S. 618.

lichen Kuhkäsen steigt nach Balland[1]) der Wassergehalt bis auf 80 % und die stickstoffhaltigen Substanzen überwiegen das Fett. Die sogenannten Rahmkäse (Suisse, Gournay, Neufchâtel) enthalten weniger Wasser (50—60 %) und hier überwiegt das Fett bedeutend die stickstoffhaltige Substanz. Der Aschengehalt ist bei beiden sehr gering. Die sogenannten halbgesalzenen mehr festen Käse enthalten weniger Fett und hinterlassen bei der Veraschung 1—2 % Asche. Die gesalzenen weichen Käse hinterlassen noch mehr (4—5 %) Asche. Ihr Wassergehalt schwankt zwischen 30 und 50 %. Das Verhältnis des Fettes zur stickstoffhaltigen Substanz schwankt bedeutend. In dem Bourgogne, Brie, Münster, Pont-l'Evêque herrscht das Fett, in Livarot, Savoie die stickstoffhaltige Substanz vor, im Kamembert, Coulommiers, Herve, Mont-d'or endlich ist beides zu gleichen Theilen vorhanden. Die festen Käse (Cantal, Chester, Gruyère, Holland, Port-Salut, Roquefort) zeigen eine mehr einheitliche Zusammensetzung. Der Wassergehalt übersteigt nicht 30 %, das Fett und die stickstoffhaltige Substanz finden sich sehr häufig im gleichen Mengenverhältniss. Der Salzgehalt beträgt 4—5 %. Im Verlauf seiner Arbeit sagt der Verf., dass das Resultat seiner Untersuchungen von neuem bestätigte, dass der Ruf der französischen Käse vollauf berechtigt sei. Er ist der Ansicht, dass besonders der Gruyère-Käse wegen seines hohen Nährwerthes eine wichtige Rolle bei der Armeeernährung spielen könne.

Ueber die Veränderungen des Milchfettes beim Reifen der Käse. Bemerkungen zu A. Kirsten's[2]) Untersuchungen; von H. Weigmann[3]).

Ueber das Vorkommen von relativ grossen Bacteriencolonien in fehlerhaftem Emmenthaler Käse berichtete Robert Burri[4]).

Ueber Margarinekäse; von K. Windisch[5]).

Bei der *Untersuchung* einer Reihe *von Käsen auf Margarine* ergab sich, dass das durch Extraction mit Aether erhaltene Fett meist durch Zersetzungsproducte, entstanden beim Reifen des Käses, verunreinigt ist und daher stets eine abnorm hohe Refraction liefert. Das zur Vermeidung dieses Fehlers von v. Raumer empfohlene Verfahren wird als zu umständlich bezeichnet und ergiebt überdies kupferhaltige Fette. Das nach der Methode von Hefelmann, (Erwärmen des mit Sand verriebenen Käses mit rauchender Salzsäure) abgeschiedene Fett hat zwar normale Refraction, doch ist seine Menge für weitere Bestimmungen zu gering. Ueberlegen erwies sich allen anderen die auch in die amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen aufgenommene Bremer'sche Methode[6]).

Gewinnung eines aus Albumin und Caseïn bestehenden Productes für Backzwecke. Magermilch wird behufs Gewinnung ihres Albumins auf etwa 95° erhitzt, worauf man, ev. unter Zusatz von Mehl oder dergl., das Caseïn ausfällt, welches hierbei das

---

1) Compt. rend. 127. S. 879—881. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1898. 742. 3) ebenda 1899. 31. 4) Centralbl. f. Bact. II. 1898. 608; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 429.

5) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. 1898. 506; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 431. 6) Ber. d. chem. Untersuchungsamtes der Stadt Dresden 1897.

bereits vorher gewonnene Albumin in vollkommen gleicher Vertheilung in seine Masse einschliesst. Die so ausgefällte Masse wird dann einer mechanischen Verarbeitung unterworfen, welche sie in einen rahmartigen Zustand überführt. D. R.-P. 103156. A. Bernstein, Berlin [1]).

Butter.

Untersuchungen über *die wechselnde Zusammensetzung der Butter* stellte J. J. C. van Rijn [2]) an. Er liess in den Monaten September—December an 24 Stellen in verschiedenen Theilen der Niederlande wöchentlich eine Butterprobe in Gegenwart eines besonders dazu angestellten Beamten ausbuttern. Die Untersuchung dieser Proben ergab, dass die Zusammensetzung der Butter in grösseren Grenzen schwankt, als allgemein angenommen wird. Die Reichert-Meissl'sche Zahl lag von 17—32, bei etwa der Hälfte der ca. 700 Proben betrug sie ungefähr 23—26, auch die Zahlen 20—21 und 22 wurden oft erhalten. Da die Hälfte der Proben aus Mischmilch von 500—1000 Kühen gebuttert wurde, sind individuelle Einflüsse ausgeschlossen. Bemerkenswerth ist ferner, dass zweifellos mit der fortschreitenden Lactationsperiode ein Zurückgehen der flüchtigen Fettsäuren parallel geht. Mit einem schnellen und erheblichen Ansteigen der flüchtigen Fettsäuren ist die Ueberführung der Kühe von der Weide in den Stall verbunden. Hierbei scheint nicht die Aenderung der Fütterung, sondern an erster Stelle der Einfluss von Stallwärme und Stallpflege von Bedeutung zu sein.

Als Lieferungsbedingungen für Butter empfiehlt Heinze [3]) folgende: Sowohl Tisch- wie Kochbutter müssen nach 6tägiger Aufbewahrung noch völlig wohlschmeckend sein. Der Säuregrad der Tischbutter darf bei der Anlieferung 5°, derjenige der Kochbutter 6° nicht übersteigen. Ueberdies dürfen beide Buttersorten weder säuerlich, noch ältlich oder sonst unangenehm riechen oder schmecken. Beide Buttersorten müssen wenigstens 80% Butterfett enthalten und nicht mehr als 3% Kochsalz.

Zur Frage der Feststellung von Butterverfälschungen. Th. Pfeiffer [4]) berichtete über eine in der landwirthschaftl. Versuchsstation zu Jena ausgeführte Butter-Untersuchung, deren Ergebnisse waren: Refraction bei 40° C. = 45,8; Reichert-Meissl'sche Zahl 19,85; Köttstorfer-Zahl 219,6. In Folge dessen wurden zwei neue Proben von dem betr. Zwischenhändler und dem Producenten, einem Kleinbauern, eingezogen, deren Untersuchung fast genau die gleichen Werthe lieferte. Der Producent besass drei Kühe, von denen eine zweimal, zwei erst einmal gekalbt hatten; zwei waren seit sechs Monaten, eine seit zwei Monaten tragend. Sie waren gut ernährt, wurden mit Klee, Gras, Runkelrübenblättern, Heu und Roggenkleie in normalen Mengen-Verhältnissen gefüttert, und nebenbei zu leichter Arbeit benutzt. Bei der angeordneten Stallprobe wurde die gesammte Abendmilch (4 L) eingeschickt. Ein Wechsel der Fütterung hatte nicht stattgefunden. Die Milch wurde ordnungsgemäss verbuttert und die Resultate der Untersuchung waren: Re-

1) Durch Chem.-Ztg. 1899, S. 549. 2) Chem.-Ztg. 1899, S. 453.
3) Jahresber. d. städt. Untersuchungsamtes Dresden 1898, S. 5.
4) Chem.-Ztg. 1899. 89.

fraction bei 40° C. = 46,4; Reichert-Meissl'sche Zahl 19,3; Köttstorfer-Zahl 216,2. Sie befreiten den Producenten von dem Verdachte der Fälschung, während aus den vorhandenen Angaben eine Erklärung für die anormale Beschaffenheit nicht hergeleitet werden kann. Nur die Runkelrübenblätter sollen nach A. J. Swaving eine Erniedrigung der Reichert-Meissl'schen Zahl herbeiführen. Worin der Grund hierzu liegt, ist noch unklar. Eine verminderte Zufuhr von Kohlehydraten hat zuweilen ein Sinken der flüchtigen Fettsäuren im Butterfette bewirkt, aber durchaus nicht immer, und der Gehalt der Rübenblätter an Nährstoffen den anderen Futtermitteln gegenüber ist nicht sehr verschieden.

Ueber Butter und Butterfälschungen von C. B. Cochran[1]).

Zur Vorprüfung von Butter empfiehlt A. Zega[2]) in Ermangelung eines Refractometers in Kürze folgendes Verfahren:

Etwa 5 g geschmolzene Butter filtrirt man in bekannter Weise in ein Reagensrohr ab, und senkt dasselbe 2 Minuten lang in ein kochendes Wasserbad ein. Andererseits erwärmt man eine in einem Reagensrohre befindliche 1 cc-Pipette in demselben Wasserbade. Sodann wird mittelst der vorgewärmten Pipette 1 cc Butterfett in einem 50 cc-Mischcylinder in dem sich 20 cc einer Mischung aus 6 Th. Aether, 4 Th. Alkohol (90%igen) und 1 Th. Eisessig befinden, abgemessen, der Glasstopfen aufgesetzt, die Flüssigkeit durchgeschüttelt und der Cylinder in Wasser von + 15 bis 18° C. eingestellt. Liegt reine Naturbutter vor, so soll sich erst nach 1 bis 1½ Stunden ein geringer, feiner Niederschlag bilden, während bei Margarine schon nach 1 bis 2 Minuten eine reichliche Abscheidung von Kryställchen, die garbenförmige Anordnungen etc. zeigen, beginnt. Naturbutter soll nur gerade und gekrümmte, sehr schmale, oft zugespitzte Krystalltäfelchen, vereinzelt gekreuzt oder sternförmig angeordnet, abscheiden. Die Kryställchen werden mit Hülfe eines zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohres auf den Objectträger gebracht.

Eine Reihe verschiedener Butterproben, die zur Beanstandung keinen Anlass gaben, zeigten, von P. Süss[3]) nach obigem Verfahren untersucht ein sehr verschiedenes Verhalten. Die Abscheidung von Kryställchen trat oft schon nach einer Viertelstunde ein und war mitunter ebenso reichlich wie bei Margarine. Die mikroscopische Untersuchung der ersten Abscheidungen liess bei fast allen Butterproben neben den vermeintlichen Butterkryställchen auch mehr oder weniger garbenförmig angeordnete Margarinekrystalle, die dem Talg eigen sind, erkennen. Es ist dies auch nicht verwunderlich, denn nach Soxhlet werden je nach der Fütterungsart grössere oder geringe Mengen Körperfett in die Milch abgeschoben. Zudem ist das Arbeiten mit Eisessig dem Microskope nachtheilig und das Verfahren im Princip nicht neu.

Zur vorläufigen Auswahl von *verdächtigen Butter-Proben* diente in Dresden der Polizei neben der „zuweilen recht brauchbaren Schmelzprobe" folgende einfache Vorprüfung auf Sesamöl, welche in den Verkaufsstätten direct vorgenommen werden kann. Ein Flöckchen der zu prüfenden Butter wird mit einigen Tropfen alkoholischer Furfurolschwefelsäurelösung verrührt, worauf bei Anwesenheit von Sesamöl, bezw. von sesamölhaltiger Margarine eine kirschrothe Färbung eintritt. Das Furfurolreagens wird wegen seiner geringen Haltbarkeit nur in geringer, etwa für 8 Tage ausreichender Menge hergestellt, durch Vermischen zweier getrennt aufzubewahrender Lösungen a und b. Lösung a) 100 cc conc. Schwefelsäure + 80 cc absol. Alkohol. Lösung b) 20 Tropfen Furfurol + 20 cc absol. Alkohol. Von diesen recht haltbaren und daher gleich in grösserer Menge hergestellten Lösungen vereinigt man im Gebrauchsfalle unter sorgfältigem Kühlen 9 cc a mit 1 cc b und hebt das Gemisch im Dunkeln auf. Die nach dieser Vorprüfung verdächtigen

1) Journ. Franklin Inst. 147. 85. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 723. 2) Chem.-Ztg. 1899. 312. 3) Pharm. Centralh. 1899. 362.

Butterproben wurden dem Amte eingeliefert und hier nach der amtlich vorgeschriebenen Methode mit Salzsäure und alkoholischer Furfurollösung untersucht. Trat dabei deutliche Rothfärbung ein, so schlossen sich die weiteren Bestimmungen an. Eine Beanstandung auf Grund einer Sesamölreaction allein ist natürlich ausgeschlossen, so dass die von landwirthschaftlicher Seite gegen die Kennzeichnung der Margarine mit Sesamöl erhobenen Bedenken unbegründet erscheinen. Von 357 untersuchten Proben waren 9 mit 15 bis 63% Margarine verfälscht, 2 wurden als reine Margarine erkannt und 5 weitere mussten als verdächtig bezeichnet werden. In Bezug auf ranzige Butterproben klagt der Bericht über eine weitgehende Milde der Gerichtsbehörden, welche einer Bestrafung der Händler im Wege stand. Zur Beurtheilung ranziger Butter wurden Geruch und Geschmack als maassgebend betrachtet, während der Säuregrad lediglich zur Bestätigung diente[1]).

In Bezug auf die *Vorprüfung der Butter mittelst des Refractometers* unter Benutzung des Wollny'schen Specialthermometers hat Reinsch[2]) festgestellt, dass nur ein sehr geringer Procentsatz der Proben, welche das Vorzeichnen + erhalten, bei weiterer Untersuchung sich als mit Fremdfetten verfälscht erwies. Es sind namentlich die Herbstmonate, in welchen die + Refraction der sonst unverdächtigen Butterproben die — Refraction ganz erheblich übersteigt, während in den übrigen Monaten das umgekehrte Verhältniss statt hat.

Ueber die Grundlagen der refractometrischen Butteruntersuchung v. A. Partheil und von Velsen[3]).

Butter-Refractometer. Zur Erzeugung eines gleichmässig warmen Wasserstromes behufs Erwärmung des Refractometers hat die Firma Carl Zeiss in Jena in neuerer Zeit eine Heizspirale angefertigt[4]).

Ueber den Gebrauch von Glycerin bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren in der Butter von N. Rusting[5]). Leffmann-Beam hat vorgeschlagen, bei der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Butter zur Verseifung statt des Alkohols Glycerin zu verwenden. Verf. konnte sich von der Brauchbarkeit der Methode nicht überzeugen. Beim Verseifen, besonders gegen das Ende der Operation färbte sich der Inhalt des Kolbens dunkler, es trat ein unangenehm riechender Dampf auf und die später abgeschiedenen Fettsäuren waren dunkler gefärbt. Es wurde ein blinder Versuch ohne Butterfett gemacht, es zeigten sich dieselben Erscheinungen, das Reactionsproduct reagirte sauer. Die Prüfung ergab, dass sich beim Erhitzen von Glycerin und Kalilauge Essigsäure (Ameisensäure, welche sich gleichzeitig beim Schmelzen von Glycerin mit Kalihydrat bildet, fehlte) gebildet hatte. Die Menge derselben zeigte sich abhängig von der Qualität des Alkalis, von der Zeit der Einwirkung und von der Temperatur. Gegen diese Ausführungen Rustings wendet sich van Rijn[6]). Er zeigt, dass

---

1) Bericht des chem. Unters.-Amts der Stadt Dresden über 1897.
2) Jahresber. des städt. Untersuchungsamtes Altona 1898. S. 8.
3) Vortrag auf der Naturforscher-Versammlung 1899 in München. Apoth.-Ztg. 1899. 587. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 794.
4) Pharm. Centralh. 1899. Abbldg. 5) Pharm. Weekbl. 1898. No. 18.
6) ebenda No. 22.

die geringe Braunfärbung die Resultate nie nennenswerth beeinflusst.

Ueber die Ursache der Verschiedenheit in den Ergebnissen der *Bestimmung der festen Fettsäuren in Butter* macht Mainsbrecq[1]) Mittheilung. Er hat folgendes festgestellt: 1. Wenn die Flüssigkeit, in der man die Fettsäuren mittelst einer starken Säure eben in Freiheit gesetzt hat, im Wasserbade erwärmt wird, so werden sich Stoffe verflüchtigen. Somit bedingt eine verschiedene Erwärmungszeit verschiedene Ergebnisse. Wenn die Differenz zwischen zwei Erwärmungszeiten 1½ Stunden erreicht, wird die Differenz der Resultate 0,7 %. Auch Schütteln beeinflusst die Ergebnisse. 2. Lackmuspapier ist ein schlechter Indicator, um den Augenblick zu bestimmen, in welchem das Auswaschen der Fettsäuren aufhören muss, dasselbe ist gegen lösliche Fettsäuren wenig empfindlich. Wenn mit Lackmuspapier keine Reaction erhalten wurde, erforderten 100 cc Waschwasser noch 0,5 cc n/10 Natronlauge bei Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator, was 7—8 mg Fettsäuren entspricht, Verf. schlägt vor: 1. eine bestimmte Zeit im Wasserbade zu erwärmen, z. B. 1½ Stunden, wobei von Zeit zu Zeit umgerührt wird; 2. solange auszuwaschen, bis 100 cc Waschwasser bei Anwendung von Phenolphthaleïn nur noch 0,2 cc n/10 Natronlauge verbrauchen. Wauters bestätigt die Angaben des Verf., was den ersten Punkt betrifft. Die Verminderung der festen Fettsäuren wird aber nur nach längeren Erwärmen bemerkbar und bei grosser Concentration der Flüssigkeit. Wenn man genau nach Vorschrift arbeitet, d. h. nach dem Schmelzen der Fettsäuren ½ Stunde erwärmt, so stimmen die Ergebnisse überein.

Norman Leonard[2]) hat eine Reihe von Versuchen über das *Verhältniss zwischen specifischem Gewicht und dem Gehalt an unlöslichen Fettsäuren von Butter und anderen Fetten* angestellt. Auf Grund derselben glaubt er den Satz aufstellen zu dürfen, dass ein gewisses Verhältniss zwischen dem specifischen Gewicht der Butter und dem Gehalt derselben an unlöslichen Fettsäuren obwaltet. Das Verhältniss wird durch die Formel $y = k\ (1 - x)$ ausgedrückt, wobei y den Procentgehalt an unlöslichen Fettsäuren, x das specifische Gewicht bei 37,5° (Wasser von 15° = 1) und k eine constante Zahl bedeutet. Letztere ist bei Butter im Mittel zu 951 anzunehmen, so dass für Butter der Gehalt an unlöslichen Fettsäuren aus dem specifischen Gewicht bei 37,5° mittelst der Formel $y = 951\ (1 - x)$ berechnet werden kann. Die vom Verf. berechneten Zahlen differirten mit den analytisch gefundenen Werthen im Durchschnitt um nicht mehr als 1 %.

Ueber die flüchtigen und die unlöslichen Fettsäuren der Butter; von R. Henriques[3]).

Zur Untersuchung des Butterfettes; von K. Farnsteiner[4]). Bemerkungen zu den Untersuchungen von Henriques.

---

1) Durch Chem. Ztg. 1898. S. 954. 2) The Analyst. 1898. S. 282.
3) Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 169. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel. 1899. 385.
4) Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 195. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 386.

Der von Siegfeld angegebene *Apparat zur Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl* bei Butteruntersuchungen besteht aus einem Wasserbad mit Thermometer und zehn Oeffnungen zum Einsetzen von Bechergläsern. Die geschmolzene Butter wird durch Glastrichter ohne Hals filtrirt und die geschmolzene Butter im Wasserbade bei 50° gehalten. In einer Mulde im Deckel des Wasserbades liegen mehrere vom Milchwirthschaftlichen Institut zu Hameln nachgeprüfte Pipetten zum Abmessen von 5 g Butterfett bei 50°.

Becchis Reagens bei der Butteruntersuchung. Mainsbrecq[1]) bemerkte, dass reine Butter von Kühen, die ziemlich viel Baumwollsamenöl frassen, die characteristische Reaction gab, wenn er die in Amylalkohol gelöste Butter mit einigen Tropfen einer Lösung von Silbernitrat in absolutem Alkohol erwärmte, während dieselbe Butter mit dem von Becchi angegebenen Reagens keine Reaction gab. Die nicht geschmolzenen Fettsäuren, mit kaltem Wasser ausgewaschen, gaben mit alkoholischer Silberlösung nichts, während dieselben Säuren, geschmolzen und mit kochendem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen, das Reagens schwärzten.

Zur Sesamölreaction. Nachdem schon vor einiger Zeit von P. Soltsien[2]) mitgetheilt worden war, dass Furfurol mit Salzsäure allein schon Färbungen geben kann, welche mit der Sesamölreaction Aehnlichkeit zeigen, hat er neuerdings[4]) in dem Spectralapparat ein Mittel zur Unterscheidung beider Reactionen gefunden. Mischt man einige Tropfen Furfurol mit 10 cc Salzsäure (1,125), so entsteht in der Kälte eine nach und nach intensiver werdende Violettfärbung. Das Absorptionspectrum der Flüssigkeit zeigt zunächst ein schwaches Band bei D, dessen Verdunkelung mit Zunahme der Violettfärbung allmählich stärker wird, bis schliesslich das ganze Spectrum von D bis Violett verdunkelt und nur Roth noch sichtbar ist. Im Gegensatz dazu zeigt das Absorptionsspectrum eine Mischung von 5 cc Sesamöl mit 10 cc Salzsäure (1,19) und 0,1 cc alkoholischer 1 %iger Furfurollösung eine gleichmässige Verdunkelung der einen Hälfte des Spectrums, aber erst von der Mitte des Gelb an, welche sich beim Verdünnen der Lösung gleichmässig aufhellt, ohne das ein Band im Gelb auftritt. Verf. empfiehlt, dieses verschiedene Verhalten bei der vorgeschriebenen Prüfung von Fetten auf Sesamöl in zweifelhaften Fällen zu verwerthen.

Verhalten der Butter bei Sesamfütterung. Gegen die amtliche Kennzeichnung der Margarine durch Sesamöl ist besonders das Bedenken erhoben worden, dass bei Fütterung des Viehes mit Sesamkuchen die Bestandtheile des Sesamöles in die normale Butter übergehen, und diese daher die Baudouinsche Reaction geben könnte. Nach den Resultaten der Versuche von G. Baumert[3]) tritt dieser Fall jedoch nicht ein, selbst bei so starker Sesamfütterung, dass die Butter sich bei der refractometrischen und chemischen Untersuchung wie Gemisch aus Butter und Sesamöl verhielt. Villavecchia und Fabris erhielten bei ihren Versuchen das gleiche Resultat. Es scheint also der die Baudouin'sche Reaction hervorrufende Bestandtheil im Körper zerstört oder verändert zu werden. Infolgedessen kann auch das Sesamöl als Kennzeichnungsmittel der Margarine beibehalten werden. Andererseits aber ist die Baudouin'sche Reaction durch Anwendung von Furfuramid zu verbessern und durch die Soltsien'sche Reaction zu unterstützen.

---

1) d. Chem. Ztg. 1898. S. 954. 2) Ztschr. f. öff. Chem. 1898. 791.
3) Chem.-Ztg. 1899. Rep. 225.

Untersuchungen über den Einfluss der Fütterung mit Baumwollsamen- und Sesamölkuchen auf die Butter hat auch T. E. Thorpe[1]) ausgeführt. Er konnte den Nachweis führen, dass Butterfett aus Milch von Kühen, welche mit Baumwollsamenkuchen gefüttert waren, die Reactionen auf Baumwollsamenöl liefert. Die Reaction tritt schon bei Darreichung geringer Mengen von Baumwollsamenkuchen nach Verlauf von weniger als 24 Stunden auf und zeigt sich noch einige Tage nach Einstellung der Fütterung mit Baumwollsamenkuchen. Die Intensität der Reaction ist in der Milch von verschiedenen Kühen verschieden, sie tritt aber nie stärker auf als wie sie Butter zeigt, welcher man 1 % Baumwollsamenöl zugesetzt hat. — In der Butter, welche der Milch von Kühen entstammte, die mit Sesamölkuchen gefüttert, liess sich kein Sesamöl nachweisen, selbst wenn die Fütterung mit diesen Kuchen länger als zwei Monate fortgesetzt wurde.

Die Grenzen der Baudouin'schen Reaction des Sesamöles, deren Festlegung für die Anwendung und Beurtheilung des Sesamölzusatzes zur Margarine von grossem Werth erscheinen muss, sind nunmehr durch W. Kerp[2]) auf experimentellem Wege ermittelt worden. Selbstverständlich dürfen die gewonnenen Zahlen nur als allgemeine Anhaltspunkte betrachtet werden, welche sich je nach der Beschaffenheit des Sesamöles verschieben können. Man wird aber annehmen dürfen, dass die kleinste Menge Sesamöl, welche sich noch mit Sicherheit durch die Baudouin'sche Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nachweisen lässt, zwischen 0,0050 und 0,0025 g liegt, vorausgesetzt, dass die Concentration der Sesamölmischung 2,5 % nicht unterschreitet. In demselben Maasse, wie die Verdünnung der Sesamölmischung fortschreitet, muss die absolute Menge des Sesamöles erhöht werden, um noch deutliche Färbungen zu geben. Die grösstmögliche Verdünnung dürfte bei einer Mischung von 0,20 % Sesamöl erreicht sein. Dieselbe beträgt etwa 1/10 derjenigen Concentration, bei welcher die kleinste absolute Menge Sesamöl = 0,0025 g noch nachweisbar ist, dem entsprechend ist bei dieser Verdünnung die eben noch nachweisbare Menge Sesamöl um den zehnfachen Betrag höher = 0,025 g. Für die Praxis folgt aus diesen Zahlen, dass sich mit Sicherheit 2—2,5 g Sesamöl, entsprechend 20—25 g Margarine, welche 10% Sesamöl enthält, in 1 kg Butter, also in 1 Ctr. Butter 1—1¼ kg Margarine erkennen lassen. Das sind so geringe Mengen, dass sich kein Händler entschliessen wird, um des daraus entspringenden Vortheiles willen, welcher etwa auf den Centner Butter 1—1,50 M. betragen würde, sich der Gefahr einer empfindlichen Bestrafung auszusetzen. Der Zusatz von Sesamöl zur Margarine bietet also nach dieser Richtung hin vollkommene Sicherheit.

Verwendung der Bishop'schen Sesamölreaction. Schüttelt man altes ranziges Sesamöl mit Salzsäure 1,19 und Zucker, so erhält man statt der bei frischen Sesamölen eintretenden Rothfärbung nach Baudouin eine Blaufärbung als Mischfarbe von Roth und Grün bei der unten erwähnten Grünfärbung nach H. Kreis. Diese Reaction, nach ihrem Entdecker die Bishop'sche Sesamöl-

1) The analyst 1898. S. 255.
2) Arbtn. aus d. kaiserl. Gesundheitsamt XV, 2.

reaction genannt, dient als Maassstab des Alters eines Sesamöles. Vermischt man dagegen andere ranzige Oele oder Fette mit frischem Sesamöl und schüttelt mit Salzsäure und Zucker, so entsteht eine Grünfärbung, wie H. Kreis festgestellt hat. Tritt nun nach Ansicht desselben bei Oelen und Fetten, die einen ganz normalen Säuregrad haben, aber auf Grund der Sinnesprüfung als verdorben betrachtet werden müssen, auf Zusatz eines gleichen Volums frischen Sesamöls eine Grünfärbung ein, so wäre damit ein Beweis für die Ranzidität derselben erbracht [1]).

Ueber die Ursache der Ranzigkeit der Butter; von Carl Amthor [2]).

Die Wasserbestimmung in Butter, Margarine etc. mittelst der Acid-Butyrometrie; von N. Gerber und M. M. Craandijk [3]).

Das Princip der Methode ist folgendes: Die Butter wird mit einem Quantum verdünnter Schwefelsäure gut durchgeschüttelt und centrifugirt, wodurch das Wasser und zum grössten Theile die festen Stoffe ausser dem Fett von der Säure aufgenommen werden. Die durch die Aufnahme des Wassers in die Säure stattfindende Contraction wird durch die Lösung der Eiweissstoffe etc. wieder ausgeglichen Durch Centrifugiren wird das Fett abgeschieden, wobei das Volumen vor und nach der Operation an der Scala abzulesen ist. Die Zunahme ist das Wasser in der Butter und ist die Menge desselben nach folgender Formel zu berechnen: $P:Q = 5:X$. P ist das Gewicht der Butter, Q die an der Scala abgelesenen Grade Wasser.

Der Wassergehalt der Butter. Der Handel unterscheidet zwischen Tafel-, richtiger Streichbutter einerseits und Back- oder Kochbutter andererseits. Die Back- oder Kochbutter müsste nach Fettgehalt gekauft werden und der Verkäufer einen Mindestgehalt garantiren. Bei der Tafelbutter kommt für die Bewerthung noch der Geschmack hinzu. R. Martiny [4]) äussert sich auf Grund zahlreicher Untersuchungen von Versuchsstationen etc. über die Grenzen des Wassergehalts in Butter folgendermaassen: Jede Butter, gleichviel ob gesalzen oder ungesalzen, die mehr als 20% Wasser enthält, ist entweder äusserst nachlässig bereitet oder absichtlich verfälscht, folglich als eine den berechtigten Erwartungen des Käufers nicht entsprechende Waare vom öffentlichen Verkehr auszuschliessen. Handelsgerechte Streichbutter darf in der Regel nicht mehr als 16 % Wasser enthalten; alle Butter, die zwischen 16 und 20 % Wasser enthält, ist nach Maassgabe ihres Fettgehaltes als mehr- oder minderwerthige Koch- oder Backbutter anzusehen und zu bewerthen. Im Deutschen milchwirthschaftlichen Verein referirte Weigmann über die Frage der gesetzlichen Regelung des Wassergehalts der Butter. Man hielt dort 18 % Wasser für zulässig.

Vorkommen von Tuberkelbacillen in der Marktbutter; von Lydia Rabinowitsch [5]). Die Frage, ob und in welchem Maasse lebende Tuberkelbacillen in der Butter vorkommen, ist in den letzten zwei Jahren in Berlin

---

1) Chem.-Ztg. 1899, 802.
2) Ztschr. f. anal. Chem. 1899. 10. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 724. 3) Milchztg. 1898. 593. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 386. 4) D. Deutsch. Landw. Ztg. 1899. S. 45.
5) Deutsch. med. Wochenschr. 1899, No. 1, S. 6.

auf Grund vorgenommener Untersuchungen von verschiedenen Seiten erörtert worden. Obermüller fand bei der Untersuchung von 14 Proben aus derselben Verkaufsstelle in allen Fällen Tuberkelbacillen. Petri wies bei der Prüfung von 102 Proben bei 32,3 v. H. Tuberkelbacillen nach. Horman und Morgenroth untersuchten 10 Butterproben aus 3 verschiedenen Bezugsquellen und erkannten die Hälfte davon als tuberkelbacillenhaltig. Zu einem viel günstigeren Urtheile über die Berliner Marktbutter war Verfasserin gelangt. Sie hatte 80 Berliner Butterproben aus verschiedenen Läden untersucht. In keiner davon waren Tuberkelbacillen nachweisbar. Wohl aber fand sie, wie auch Petri, Bacillen, die den Tuberkelbacillen ähnlich sind, aber nicht die eigenthümlichen krankmachenden Eigenschaften der Tuberkelbacillen haben. Auf Kochs Veranlassung nahm Verfasserin die Butteruntersuchungen wieder auf. Es wurden zunächst im Mai v. J. 15 Proben geprüft. Davon waren 2 aus einer Verkaufsstelle, die übrigen aus 13 verschiedenen Stellen bezogen. Allein in den beiden ersten Proben waren Tuberkelbacillen enthalten; alle übrigen Proben waren davon frei. Dieser Befund gab Veranlassung, weitere Butterproben aus derselben Handlung zu prüfen. Es wurde aus dieser Verkaufsstelle Butter in verschiedener Preislage besorgt. Sämmtliche Proben wurden zweimal hintereinander untersucht. In 70 v. H. der Proben konnten echte Tuberkelbacillen nachgewiesen werden. Im October wiederholte Frau Rabinowitsch die Untersuchung. Das Ergebnis war noch ungünstiger. In allen Proben fanden sich echte Tuberkelbacillen. Zur Controlle wurden in der gleichen Zeit Proben aus einem zweiten Buttergeschäft untersucht. Sämmtliche Proben waren von Tuberkelbacillen frei. In ihrem Endurtheil hebt Frau Rabinowitsch hervor, dass das Vorkommen von Tuberkelbacillen in der Butter überaus selten ist, Sie sagt: „Unsere Untersuchungen haben ergeben, dass eine bedeutende Berliner Butterhandlung fast ausschliesslich tuberkelbacillenartige Butter in den Handel bringt. Wir vermuthen übrigens, dass wir durch unsere jetzigen Untersuchungen zur Aufklärung der so sehr von einander abweichenden Ergebnisse der Berliner Forscher in der uns interessirenden Frage beigetragen haben. Wir nehmen an, dass diese Forscher in mehr oder minder grosser Anzahl ihre tuberkelbacillenhaltigen Butterproben aus demselben Geschäft, wie wir bei unseren letzten Untersuchungen, bezogen. Dass derartige Quellen jedenfalls ganz vereinzelt dastehen, beweisen nicht nur unsere früheren, sondern auch unsere jetzigen Untersuchungen, bei denen wir ausser den Proben der einen Butterhandlung in 19 Butterproben der verschiedensten Herkunft niemals Tuberkelbacillen nachweisen konnten. Wir haben also unsere früheren negativen Resultate bis auf diese bedauerliche Ausnahme bestätigt. Die Seltenheit des Vorkommens von Tuberkelbacillen in der Marktbutter beweist ferner eine soeben erschienene Mittheilung Baumgartens über Versuche im Tübinger pathologischen Institut.“ Nach dieser Mittheilung haben umfangreiche Untersuchungen ergeben, dass die Marktbutter niemals Tuberkelbacillen enthielt.

Weitere Mittheilungen über Tuberkelbacillenbefunde in der Marktbutter; von Kuno Obermüller[1]). Verf. hat 10 Proben Butter aus einer Bezugsquelle auf Tuberkelbacillen untersucht und in fast allen Proben Tuberkelbacillen gefunden. Er stellt zwei Forderungen auf: Verbreitung der Kenntnisse über die Gefahren der der Tuberculose durch Genuss von Milch und Milchproduction und über die Möglichkeit der Abwendung der Gefahr durch Selbsthülfe; vor allem aber die Einführung der staatlichen Controlle des Milchviehes bezüglich des Vorkommens der Tuberculose durch strenge Beobachtungen, insbesondere Tuberculinimpfungen. Die Verwendung tuberculöser Thiere zur Milchproduction muss aufs entschiedenste bekämpft und auf rationelle Fütterung und bessere Thierhaltung ein scharfes Augenmerk gerichtet werden.

Weitere Mittheilungen über *Tuberkelbacillenbefunde in Butter und Käse* machten Hormann und Morgenroth[2]). Sie fanden in 2 Butterproben

1) Hyg. Rundsch. 1899, S. 57. 2) Hyg. Rundsch. 1898, S. 1081.

einmal Tuberkelbacillen, einmal diesen ähnliche Bakterien. Unter 15 Proben von Quarkkäse fanden sie 3, welche Tuberkelbacillen enthielten. Untersucht wurde nach der Petrischen Methode. Es können sich also auch in saurer Milch, aus welcher ja der Quarkkäse hergestellt wird. Tuberkelbacillen einige Zeit lebensfähig erhalten, was übrigens schon Heim[1]) festgestellt hat.

Ueber das Vorkommen von Tuberkelbacillen in der Margarine; von Morgenroth[2]). Das häufige Vorkommen von Tuberkelbacillen in der Butter lenkte naturgemäss die Aufmerksamkeit auch auf die Margarine. Es ist bisher durchaus nicht erwiesen, dass dieselbe frei sei von Ansteckungsstoffen, insbesondere von Tuberkelbacillen. Da bei ihrer Herstellung im allgemeinen eine Wärme von 45° nicht überschritten wird, da ferner ein Durchkneten des Fettes mit Milch, für deren Güte keine Garantie geleistet wird, erfolgt, so erschien es nicht ausgeschlossen, dass auch in der Margarine lebende Tuberkelbacillen vorkommen können. Von diesen Erwägungen ausgehend, hat Verfasser auf Veranlassung von Rubner Untersuchungen von Margarine auf Tuberkelbacillen vorgenommen. Das vorläufige Ergebniss dieser Untersuchungen zeigt, dass sicher echte, virulente Tuberkelbacillen in der Margarine vorkommen, und zwar gar nicht selten. Vom gesundheitlichen Standpunkte aus müssen wir also auch an die Margarine in Zukunft strengere Anforderungen stellen.

Louis Delaye[3]) hat durch umfangreiche Untersuchungen nachgewiesen, dass eine *Conservirung der Butter durch Schmelzen* weder empfehlenswerth noch durchführbar ist. Wenn einerseits die Butter durch Umschmelzen vor dem Ranzigwerden geschützt werden kann, so werden andererseits ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften in einer Weise verändert, dass die Anwendung solcher Butter im Haushalte mit gewissen Gefahren für die Consumenten verknüpft ist. Die Wirkung auf den Magen, ihr Einfluss auf die Ernährung und Verdauung zeigt sich wesentlich weniger günstig als bei frischer Butter.

Zur Auslegung des Margarinegesetzes hat der Verband öffentl. Chemiker Deutschlands in seiner diesjährigen Hauptversammlung folgende Beschlüsse gefasst: 1. Zusatz geringer Mengen unschädlicher Farbstoffe zu Butter wie zu anderen Thier- und Pflanzenfetten kann nicht als Fälschung derselben betrachtet werden, falls die Absicht einer durch Vornehmen der Färbung zu bewirkenden Täuschung nicht vorhanden oder nicht nachweisbar ist. 2. Von Natur oder durch Zusatz eines Farbstoffes gelb gefärbte Fette können dieser Färbung wegen allein niemals als dem Butterschmalz ähnliche Zubereitungen im Sinne des Margarinegesetzes betrachtet werden. Es sind auch vielmehr noch andere Merkmale, wie Consistenz, Geruch und Geschmack zur Beurtheilung heranzuziehen. 3. Thier- oder Pflanzenfette können ihrer Färbung wegen allein niemals als dem Schweineschmalz ähnliche Zubereitungen im Sinne des Margarinegesetzes betrachtet werden. Auch bei ihnen müssen noch andere Merkmale, wie Consistenz, Geruch und Geschmack herangezogen werden[4]).

Nachweis von Eigelb in Margarine. Es werden neuerdings einige Marken Margarine mit Eigelb und Zucker hergestellt, welche sich von den übrigen Sorten dadurch unterscheiden, dass sie beim Erhitzen stark schäumen, sich bräunen und einen Geruch

---

1) Arb. a. Kaiserl. Gesundheitsamt, B. V, 309. 2) Hyg. Rundsch. 1899, S. 481. 3) Journ. de Pharm. 1898, S. 369. 4) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, No. 14.

nach Kuchen entwickeln. Chemisch zeichnen sie sich durch hohen Eiweiss- und Zuckergehalt aus. Beim Erhitzen vertheilen sich die Nichtfette zu einem feinen braunen Pulver, während eine Margarine mit Hühnereiweis von gleicher Zusammensetzung diese Eigenschaften nicht zeigte. Das Hühnereiweiss vereinigt sich zu grösseren Massen. Der Nachweis von Eigelb gelingt nach Mecke[1]), indem man 100 g Margarine bei 45° C. schmilzt und mit 50 cc einer 1 %igen Kochsalzlösung im Scheidetrichter gut durchschüttelt. Nach der Trennung vom Fett wird die wässerige Lösung mit Petroläther gewaschen und unter Zusatz von Thonerdehydrat durch ein dichtes Filter filtrirt. Bei der Verdünnung des Filtrats auf 250 cc fällt Vitellin in weissen Flocken reichlich aus. Die Eigelb-Margarine soll der Naturbutter sehr ähnlich, aber von geringer Haltbarkeit sein.

Sana ist eine mit Mandelmilch hergestellte Margarine. Sie besteht aus mit Dampf ausgeschmolzenen thierischen Fetten oder Pflanzenfetten, die nach Art der Margarine mit Mandelmilch verarbeitet worden sind. Auf diese Weise soll eine Infection mit Tuberkelbacillen ausgeschlossen werden. Hergestellt wird die Mandelbutter von der Sanagesellschaft in Cleve[2]).

Eier.

Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Hühnereies lieferte A. Juckenack[3]).

Zum Conserviren von Eiern werden nach C. Reinhard[4]) die Eier mit Schwefelsäure behandelt, wodurch die Oberfläche derselben in ein vollständig luftdichtes Gefüge verwandelt wird, so dass ein Eindringen von Luft selbst bei sehr langer Aufbewahrung ausgeschlossen ist. D. R.-P. 104909.

Fette und Oele.

Zur quantitativen Trennung der Fettsäuren. Ueber diese für die Analyse und Kenntniss der Fette so wichtige Operation veröffentlichte K. Farnsteiner[5]) eine Reihe von Aufsätzen. Bei der Trennung der gesättigten von den ungesättigten Fettsäuren erhielt er mit der Methode von Muter und de Koningh wenig zufriedenstellende Resultate, da aus dem compacten Bleisalze der festen Säuren die der flüssigen schwer in ätherischer Lösung zu extrahiren sind. Er ersetzte in Folge dessen den Aether durch Benzol, welches bei gewöhnlicher Temperatur die Bleisalze der festen Säuren nicht, wohl aber in mässiger Wärme leicht löst. Seine Methode ist folgende:

0,6 bis 1 g Fett werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit alkoholischer Lauge verseift, unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit Essigsäure neutralisirt, der Alkohol möglichst verdampft und die Seife in 100 cc kochenden Wassers

---

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, S. 231. 2) Ther. Monatsh. 1899, S. 521. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr. und Genussm. 1899, 905.
4) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1160. 5) Ztschr. f. Unters. der Nahr. u. Genussm. 1898, 390 u. 529, 1899, 1.

gelöst und mit 30 cc siedender, etwa 1 g Bleiacetat enthaltender Lösung gefällt, abgekühlt, filtrirt und gewaschen. Dann wird die Bleiseife in den Kolben zurückgebracht und mit Wasser gekocht, bis sie zu einer compacten Masse zusammenschmilzt, dann abgekühlt, das Wasser abgegossen und möglichst vollständig getrocknet. Dann wird sie in 50 cc Benzol in mässiger Wärme gelöst, dann eine Viertelstunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen und schliesslich 2 Stunden auf 8 bis 12° C. abgekühlt. Die Filtration geschieht folgendermaassen: Man verschliesst den Kolben durch einen doppelt durchbohrten Stopfen, der ein gerades Glasrohr, ungefähr 1 cm in den Kolben ragend, und ein bis auf den Boden reichendes, 7 mm weites, U-förmig gebogenes Rohr trägt, dessen Schenkelenden einen rechten Winkel mit einander bilden und dessen inneres Ende mit Watte verschlossen ist. An das gerade Glasrohr wird ein Gebläse gesetzt und die Benzollösung durch das gebogene Rohr getrieben und aufgefangen. Der zurückbleibende Niederschlag wird mit 10 cc Benzol von 10° gewaschen und dieses auf gleiche Weise entfernt. Dann löst man den Niederschlag 2 mal in 25 cc Benzol und filtrirt auf gleiche Weise ab nach Abkühlung von 1 Stunde auf 8 bis 12° C. Zur Abscheidung der flüssigen Säuren wird die Benzollösung mit dem gleichen Volum 10 %iger Salzsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen, durch ein Wattefilter filtrirt und im Wasserstoffstrome das Benzol abdestillirt. Es kommt vor, dass das Chlorblei grössere Tropfen Benzollösung festhält, die mit 10 bis 20 cc Benzol ausgeschüttelt werden müssen. Um Verluste durch Oxydation zu vermeiden, darf die Benzollösung der flüssigen Fettsäuren nicht lange stehen. Will man die Jodzahl derselben bestimmen, so braucht man das Benzol nicht abzudestilliren, sofern man thiophenfreies Benzol verwendet hat, sondern entnimmt hintereinander dreimal 25 cc, und bestimmt zweimal die Jodzahl, während man in den dritten 25 cc durch Destillation im Wasserstoffstrom die Menge der Fettsäuren bestimmt.

Weiter fand Farnsteiner für die Trennung der ungesättigten Fettsäuren, dass sich das Baryumsalz der Oelsäure in Benzol, welches 5 % Alkohol enthält, in der Wärme löst, in der Kälte aber vollständig wieder ausscheidet, während die Baryumsalze der übrigen ungesättigten Säuren gelöst bleiben. Diese Trennung ist jedoch keine absolut quantitative, sondern es fallen, wenn viele andere flüssige Säuren vorhanden sind, ein Theil derselben mit aus, während ein Theil der Oelsäure gelöst bleibt. Durch Abkühlen auf 2° erhält man etwas bessere Resultate. Zum qualitativen und quantitativen Nachweise der Linolsäure und Linolensäure werden die Bromirungsproducte herangezogen. Die Linolsäure bildet ein Tetrabromid vom Schmelzpunkt 114 bis 115° C., welches in Petroläther sehr wenig löslich ist, die Linolensäure ein allgemein sehr schwer lösliches Hexabromid vom Schmelzpunkt 177° C. Die Bromirung der Fettsäuren wird in Chloroformlösung oder in Petrolätherlösung vorgenomen. Das ausgeschiedene Bromid wird in der oben beschriebenen Vorrichtung abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Zur Beseitigung des Bromüberschusses wurde entweder eine wässerige Natriumsulfitlösung und Salzsäure oder ein Zusatz reiner Oelsäure verwendet. Bei Gegenwart von Oelsäure wird das Linolsäurebromid etwas löslich, was aber durch stärkeres Abkühlen verringert werden kann. Ferner ist ein zu grosser Bromüberschuss zu vermeiden. Die Bromide können durch ihre Schmelzpunkte, ihre Löslichkeitsverhältnisse und durch titrimetrische Bestimmung ihrer Molekulargewichte mit alkoholischer Kalilauge identificirt werden. Bei der Untersuchung

der Fette wird man je nach dem Gehalte an Linolsäure die Fettsäuren direct bromiren, oder die festen und die Oelsäure durch die Barytsalze abscheiden und dann bromiren. Die nach diesen Methoden von Farnsteiner bei Untersuchung pflanzlicher Fette erhaltenen Resultate stimmen mit den von Hazura mit der Oxydationsmethode erhaltenen im Allgemeinen überein. Neu ist, dass fettes Senföl Linolsäure und Linolensäure enthält. Ferner hat er auch in thierischen Fetten, z. B. aus Schweinefett und Rindertalg, Linolsäure erhalten und das Vorhandensein von Linolensäure wahrscheinlich gemacht, was Hazura nicht gelungen ist.

Eine neue Methode für die Schmelzpunktbestimmung von Fetten und Wachsen empfehlen Crossley und Le Sueur[1]). In ein sehr enges Reagensglas wird eine kleine Menge des zu untersuchenden Fettes eingetragen und eine offene Kapillare daraufgestellt. Sobald etwas von dem Fette flüssig wird, steigt dasselbe in der Kapillare hoch und zwar ganz plötzlich. Die Methode soll sehr scharfe und unter sich vorzüglich übereinstimmende Resultate ergeben; Hehner zweifelt jedoch daran, ob hiermit der wirkliche Schmelzpunkt erhalten wird.

Ein Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Fetten bei höherer Temperatur wurde von W. v. Rijn[2]) beschrieben.

Die Refractionsconstante in der Fett- und Oelanalyse; von H. R. Prokter[3]). Verf. kommt in seiner Arbeit zu folgenden Schlussfolgerungen: Eine übernormale Refraction deutet auf die Gegenwart von unverseifbaren Kohlenwasserstoffen oder höheren Alkoholen, besonders wenn das specifische Gewicht niedrig ist. Mässig hohe Refraction bei hohem specifischem Gewicht ist auf ungesättigte Säuren zurückzuführen. Beide Fälle können durch die Verseifungs- und Jodzahl unterschieden werden. Niedrige Refraction deutet meist auf die Gegenwart von viel Sauerstoff, der entweder von Fettsäuren niedrigen Molekulargewichts oder von anderen Oxydationsproducten herrühren kann. Zeigen die Fettsäuren von hohem Molekulargewicht eine niedrige Refraction, so kann auf Ricinusölsäure oder Oxysäuren geschlossen werden. Ist die Refraction des ursprünglichen Fettes bekannt, so kann man den Umfang der stattgehabten Oxydation beurtheilen. Dass die Kuhbutter trotz des Gehaltes an Oelsäure eine niedrige Constante zeigt ist eine Folge der Gegenwart von Butyrin.

Bemerkungen zu der vom Bundesrath am 22. März 1898 erlassenen Vorschrift zur *Untersuchung von Fetten und Käsen;* von B. Kohlmann[4]).

Die Säurezahl der Fette, ein Anhalt zur Beurtheilung der Güte der Rohmaterialien. Eugen Dieterich[5]) stellte an der

1) d. Chem. Ztg. 1898, S. 1014. 2) Neederl. Tijdschr. v. Pharm. 1899, 1. 3) Journ. Soc. chem. Ind. 1898, 1021; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1899, 578. 4) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898, 812; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1899, 382. 5) Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie 1899, Heft 9.

Hand vieler analytischer Belege sicher fest, dass Fette, die aus guten Rohmaterialien erhalten sind, durch Einwirkung von Luft und höheren Temperaturen in einigen Wochen keine hohen Säuregrade entwickeln können. Veranlassung zu dieser Arbeit gab die Behauptung einiger Importeure der Steuerbehörde gegenüber, dass durch Einwirkung der tropischen Hitze beim Seetransport Rindstalg aus Australien Fettsäuren bis zu 40 % abgespalten hätte. Die Versuche führte Dieterich in der Weise aus, dass er die Fette aus frischem Schmer, Speck und Rindsnierentalg einerseits, andererseits diese Rohmaterialien selbst der Luft und einer Temperatur von 30 bis 35° C. mehrere Wochen hindurch aussetzte. Aus frischem Rohfett ausgeschmolzene Fette spalteten wenig freie Fettsäuren ab, die Rohfette dagegen entwickelten einen sehr hohen Grad von freien Fettsäuren, den naturgemäss nach dem Ausschmelzen die daraus gewonnenen Fette enthielten. Es lässt daher der Gehalt an freien Fettsäuren auf die Behandlung des Rohfettes schliessen und giebt uns bei importirten Fetten einen sicheren Anhalt, ob dieselben aus gutem oder bereits aus theilweise oder ganz verdorbenem Rohmaterial gewonnen waren. Ausser dem erhöhten Procentsatz an freien Fettsäuren sind nennenswerthe Aenderungen in der Zusammensetzung derartig verdorbener Fette nicht festzustellen. Jodzahl, Schmelz- und Erstarrungspunkt, Refractometerzahl u. s. w. geben uns keinen Anhalt darüber. Bekanntlich war man der Ansicht, dass die Zersetzung der thierischen Rohfette in Folge einer Fermentation, vielleicht bei einer Temperatur, welche der Blutwärme nahe steht, stattfindet, und dass durch Erhitzen beim Ausschmelzen diese Fermente zerstört werden, wodurch die grössere Haltbarkeit der Fette bedingt sei. Dieterich schliesst auf Grund seiner Analysenresultate, dass die Zersetzung vor dem Ausschmelzen nicht auf die Einwirkung von Fermenten, sondern auf Zersetzung (Verwesung) der Rohfette zurückzuführen sei.

Bestimmung der Verseifungszahl der Fette; von L. Barthe[1]). Weit constantere Zahlen als man nach dem Verseifungsverfahren (Köttstorfer) erhält, resultiren nach den Angaben des Verf. bei Anwendung folgender Methode:

1 g Fett wird in 80—100 cc Aether gelöst und mit einem Ueberschuss von alkoholischer doppelt Normal-Kalilauge so lange kräftig geschüttelt, bis die Flüssigkeit sich in zwei klare Schichten trennt. Die Aetheralkohollösung wird dann auf dem Wasserbade vorsichtig abgedampft, der Rückstand in 100—150 cc Wasser gelöst und in der üblichen Weise mit Phenolphtaleïn titrirt. Verf. erhielt auf diese Weise folgende Verseifungszahlen: Mandelöl 196, Arachisöl 190,4—191, Leinöl 188,5, Baumwollsamenöl 196, Ricinusöl 192,5—193, Cacaobutter 129,5—131,6.

Zur Jodabsorptionsmethode. Vergleichende Versuche von A. Wijs[2]) mit der Hübl'schen Methode, der Waller'schen Modification und seiner eigenen, der Verwendung von Jodchlorid in

1) Ann. chim. anal. 1898, 202; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 379. 2) Chem. Ztg. 1899, Rep. 28.

Eisessig, haben ergeben, dass die Verwendung der beständigen Jodchlorid-Eisessiglösung Vortheile bietet vor der durch langsame Oxydation des Alkohols durch die unterjodige Säure in ihrer Concentration stets veränderlichen Hübl'schen Jodlösung.

Ueber die Jodzahlen der Fettsäuren machten Zaga und Majstorovic[1]) folgende Beobachtungen. Bei Untersuchung eines Maisöles fanden sie die Jodzahlen der Fettsäuren viel niedriger, als sie sonst in der Litteratur angegeben werden, während die übrigen Daten vollkommen stimmten. Die benutzten Fettsäuren hatten etwa 14 Tage lang nach dem Trocknen in den Wägegläschen gestanden, ehe die Jodzahl bestimmt wurde. Es lag also die Vermuthung nahe, dass die Säuren sich wärend dieser Zeit oxydirt und dadurch ihr Additionsvermögen für Jod zum Theile eingebüsst hatten, und in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben auch innerhalb 14 Tagen bei Maisöl eine Abnahme der Jodzahl von 118,6 auf 102,3. Diese Abnahme allein genügte jedoch nicht zur Erklärung des gefundenen Resultates von 90 bis 93. Versuche, die über den Einfluss der Trockenzeit angestellt wurden, ergaben ebenfalls eine bedeutende Erniedrigung der Jodzahl bei Verlängerung der Trockenzeit. Hieraus folgern die Verfasser die Nothwendigkeit der genauen Präcisirung des Verfahrens, um grössere Schwankungen in den Resultaten zu vermeiden.

Die hohen Jodzahlen des amerikanischen Schweinefettes beruhen bekanntlich zum grossen Theil, wie durch die Arbeit von Dennstedt und Voigtländer bewiesen ist, auf der Fütterung der Schweine mit Oelkuchen, Mais und anderem ölhaltigen Futter. B. Kohlmann[2]) ist nun der Ansicht, dass kein Grund vorliegt, die Hübl-Jodzahl höher als 64 anzunehmen, wie es die Vereinigung bayrischer Chemiker auf der 16. Jahresversammlung 1897 in Landshut beschlossen hatte. Denn, sagt Kohlmann mit Recht, wenn man an der Minderwerthigkeit der Pflanzenfette im Vergleich zu den Thierfetten festhält, so würde eine fortwährende Erhöhung der Jodzahl weiter nichts als eine Prämie an die amerikanischen Schweinezüchter auf die möglichst umfangreiche Verfütterung von Oelsaat und Oelkuchen bedeuten. Würden wir die Jodzahl erniedrigen, dann müsste Amerika dieses Fütterungsverfahren einschränken, wenn es bei uns seine Fette absetzen will, denn die Vermischung von Pflanzenölen mit Schweinefett wird bei geeigneter Fütterung durch das Schwein selbst besorgt, während das Zusammenschmelzen jener Fette immerhin Unkosten verursacht.

Die Jodzahlen von Handelstalg bestimmte A. Smethan[3]) nach Hübl, nahm aber absoluten Alkohol, bewahrte die Lösungen bis zum Gebrauche getrennt auf und liess über Nacht einwirken, da 2 Stunden, wie Hübl vorschreibt, nicht genügten, um richtige

1) Chem. Ztg. 1899, 597. 2) Ztschr. f. öffentl. Chemie 1899, 228.
3) Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, 330; d. Chem. Centralbl. 1899, II, S. 150.

und übereinstimmende Werthe zu erhalten. Bei 592 in England ausgeschmolzenen Talgproben schwankten bei 16 die Jodzahlen zwischen 36—40, bei 41 zwischen 40—41, bei 476 zwischen 41 bis 45, bei 49 zwischen 45—48 und bei 7 zwischen 48—52. Der Durchschnitt aller Jodzahlen betrug 42,8.

Die Temperatursteigerung beim Bromiren, eine Prüfungsmethode für Oele; von A. H. Gill und J. Hatsch jr.[1]).

Zur Becchischen Probe äusserte sich A. van Engelen[2]). Er benutzte vergleichsweise einmal eine Lösung von 1 g Silbernitrat in möglichst wenig Wasser, die mit 200 cc absoluten Alkohols versetzt wurde, zum anderen Male eine Lösung von 1 g Silbernitrat in 250 cc 98 %igen Alkohols, 40 cc Aether und 0,2 cc Salpetersäure. Das zu prüfende Fett wurde in dem gleichen Volumen Amylalkohol gelöst, mit 1 cc des Reagens versetzt und 15 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt. Mit dem ersten Reagens gab eine Butter von Kühen, die mit Baumwollsaatmehl gefüttert worden waren, eine Färbung wie Kaffee mit Milch, mit dem zweiten Reagens dagegen eine citronengelbe Färbung. Die gleiche Färbung gab eine reine Handelsbutter. Frisches Cottonöl färbte sich mit 1 schokoladenbraun, mit 2 hellbraun. Ein 5 Jahre altes Cottonöl gab mit 1 ein gelbliches Braun, mit 2 eine strohgelbe Farbe. Olivenöl wurde mit beiden strohgelb, Arachis- und Sesamöl schwach rosa. Alsdann wurde nach dem Verfahren von Millieau geprüft, indem die abgeschienenen Fettsäuren theils nur mit kaltem, theils nur mit heissem Wasser bis zum Ausbleiben einer Reaction auf Lackmus ausgewaschen wurden. Die Fettsäuren wurden in ihrem vierfachen Gewichte 92 %igen Alkohols gelöst, mit 1 cc einer 30 %igen Silberlösung versetzt und auf $^1/_3$ des Volumens eingedampft. Im ersten Falle trat keine Färbung auf, im zweiten Falle zeigte sich eine aschgraue Färbung mit zahlreichen schwarzen Flecken, während Cottonöl hierbei schwarzbraun wurde. Hiernach scheint die Gegenwart freier Mineralsäuren, wie sie beim kalten Auswaschen unvermeidlich sein dürfte, die Reaction zu verhindern. Verf. möchte auf Grund seiner Farbenreactionen die Frage, ob bei Fütterung von Kühen mit Baumwollsaatmehl Cottonöl in der Butter nachzuweisen ist, nicht entscheiden. Die Butterproben, welche nach längerer Fütterung mit Baumwollsaatmehl erhalten worden waren, zeigten die Hehner'sche Zahl 89—90, Reichert'sche Zahl 22—24, kritische Lösungstemperatur in Alkohol nach Crismer 59—63 und Refraction nach Amagat 20—22°.

Ueber die Ursache der Becchi'schen Reaction theilt P. Soltsien[3]) Folgendes mit. Im Allgemeinen nimmt man an, dass diese Reaction durch reducirende Stoffe im Baumwollsamenöle hervorgerufen werde. In O. Dietzsch's Werk über Nahrungsmittel wird ein Schwefelgehalt des Baumwollsamenöls angegeben, und auch Verfasser fand in einer Probe Schwefel, in einer anderen keinen, sodass er annahm, derselbe rühre von einer Schwefelkohlenstoffextraction her. Neuerdings jedoch wieder darauf hingewiesen, extrahirte Verfasser selbst aus Samen Oele mit Petroläther, und es erwiesen sich beide Oele als schwefelhaltig, während ein durch kaltes Pressen aus der einen Marke erhaltenes Oel unsichere Schwefelreaction gab. Demnach schwankt der Schwefelgehalt wie bei den Rübölen je nach der Darstellungsweise und nach dem Raffinationsgrade. Auch vorher erhitzte Oele geben schwächere oder keine Schwefelreaction. Die Becchi'sche Reaction beruht also nicht nur auf Reduction, sondern auch auf Bildung von Schwefelsilber. Diese Auffassung wird noch durch Versuche unterstützt, die Verfasser mit erhitzten Rüb- und Baumwollsamenölen anstellte, welche durch die Erhitzung entschwefelt wurden und dann die Becchi'sche Reaction nicht mehr gaben.

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, 27; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 722. 2) Rev. intern. falsific. 1899, S. 90.
3) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, 306.

Den Umstand, dass die Reaction eintritt und deutlicher wird bei Vermischung von Cotton- und Rüböl sucht Verfasser durch das Vorhandensein verschiedener Schwefelverbindungen, die auf einander reagiren, zu erklären. Möglicherweise ist auch eine Schwefelverbindung die Ursache der Halphen'schen Reaction. Der Nachweis des Schwefelsilbers lässt sich durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und Ueberdecken des Reagensglases mit Bleipapier führen.

Ueber die Ursache der Becchi'schen Reaction. Varges[1]) ist es bei Schmalzuntersuchungen häufig aufgefallen, dass der blinde Versuch mit Rapsölmischung (nicht schwefelfrei) und Becchi'scher Silbernitratlösung eine intensiv dunkle Färbung angenommen hatte und dass sich nach einigem Stehen sogar ein geringer Niederschlag gebildet hatte, beruhend auf Bildung von Schwefelsilber, dass dagegen Schmalzproben die keinen Anhalt zu einer Beanstandung gaben und mit derselben Rapsölmischung und Becchi'scher Silbernitratlösung versetzt waren, absolut keine Reaction geben; demnach muss das Schmalz die Bildung von Schwefelsilber verhindert haben.

Ueber den Nachweis des Baumwollsamen- und Sesamöles in Butter, Oelen und Fetten theilt Wanters[2]) Folgendes mit: Gegenüber dem etwas unzuverlässigen Becchi'schem Reagens ist die von Halphen vorgeschlagene Reaction weit deutlicher und empfindlicher. Bei Oliven-, Sesam-, Arachis-, Mohn-, Rüb- und Leinöl erhält man selbst nach 4stündiger Erwärmung keine Färbung, während bei einem Gehalte von 0,25 % Baumwollsamenöl nach 3stündiger Erwärmung noch deutliche Reaction eintritt. Bei geringen Mengen von Baumwollsamenöl ist es nöthig, das zu prüfende Fett vorher zu entfärben. Dies geschieht durch 5 Minuten lange Behandlung mit gewaschener Thierkohle. Auch die ausgewaschenen, aber nicht getrockneten, nicht flüchtigen Fettsäuren geben die Reaction, nach dem Trocknen aber nicht mehr. Butter von Kühen, die täglich 1 kg Baumwollsamenkuchen bekommen, giebt die Reaction auch, ungefähr in der Stärke wie Butter, der 1 % Baumwollsamenöl zugesetzt ist. Die Hehner'sche, Meissl'sche Zahl, das spec. Gewicht etc. dieser Butter waren normal. Die Entfärbung mit ausgewaschener Thierkohle empfiehlt Verf. auch für den Nachweis des Sesamöles in der Butter und Margarine, da sowohl der natürliche wie die künstlichen Butter-Farbstoffe dadurch entfernt werden, während bei der Behandlung mit Salzsäure mehrfache Wiederholung der Operation nothwendig ist.

Die Halphensche Reaction zum Nachweis von Baumwollsamenöl hat P. Soltsien[3]) nachgeprüft. Er fand, dass die Reaction auch ohne Amylalkohol und Chlornatrium eintrat. S. erhitzt 10 g Fett mit 2 g einer 1 %igen Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in einem weiten Reagensglas mit Korkverschluss und weitem, oben zu einer Kugel ausgeblasenem Steigrohr etwa 15 Minuten in einem siedenden Wasserbade und vergleicht die Färbung mit der einer Gegenprobe. Die Färbung gleicht am meisten einer Lösung von Kaliumdichromat, ist roth mit einem

1) Pharm. Centralh. 1899. 2) Chem. Ztg. 1899, 600.
3) Ztschr. f. öff. Chem. 1899, 106.

Stich ins Gelbe, in starker Verdünnung orange. Alter und Ranzidität der Fettprobe beeinflussen die Reaction nicht. In farblosen Fetten und hellen Oelen ist 1 % Cottonöl noch sicher nachzuweisen, in gefärbten Oelen je nach der Stärke der eigenen Farbe 2—5 %. Solche Oele müssen eventuell gebleicht werden. Auf 200° C. erhitztes Cottonöl giebt die Reaction noch unverändert. Die Färbung ist anscheinend unbegrenzt haltbar. Keine Färbung erhielt Verf. mit Schweineschmalz, auch nicht mit stark ranzigem, mit altem, ranzigem Schmalzöl, mit einer Mischung aus letzterem und Talg, mit Sesamöl, verschiedenen Käsefetten, Olivenöl, Rüböl, Leinöl, Mohnöl, Leindotteröl, Leberthran, Arachisöl, Haselnussöl.

Auch Holde und Pelgry[1]) bestätigen die Zuverlässigkeit der Halphen'schen Reaction, die selbst bei Thranen gelang. Bei wiederholtem Erhitzen zeigten auch reine Thrane einen kleinen Stich ins Röthliche, der aber nicht mit der Färbung durch Cottonöl verwechselt werden kann, wenn man die Oellösung so bewegt, dass sie in dünner Schicht an der Glaswand herunterläuft. Auf 250° C. erhitztes Cottonöl gab die Halphensche Reaction aber nicht mehr. Zu dem gleichen Ergebniss kam auch P. Soltsien[2]), er glaubt aber, dass derartig erhitztes Oel zu Speisezwecken nicht mehr brauchbar ist. Am intensivsten ist die Reaction nach ³/₄- bis 1stündigem Erwärmen im Wasserbade, man muss sich also davor hüten, zu kurze Zeit zu erhitzen. Weitere Untersuchungen von Holde und Pelgry[3]) ergaben ferner, dass die Grenze für das Erhitzen von Baumwollsaatöl, bei der die Halphensche Reaction versagt, bezw. sehr erheblich abgeschwächt wird, über 210° und unter 250° C. liegt.

Ueber den Werth der Welmans'schen Reaction zum Nachweis pflanzlichen Oeles ist viel gestritten worden. Da dieselbe jedoch als Vorprobe amtlich eingeführt worden ist, so dürften Soltsien's[4]) Mittheilungen grosses Interesse haben. Welmans sagt selbst, dass auf gewisse Oele, welche chemischen Einflüssen unterworfen wurden, seine Reaction nicht anwendbar sei, z. B. auf gebleichtes Leinöl. Nach Soltsien's Beobachtungen ist die Reduction der Phosphormolybdänsäure zurückzuführen auf die Farbstoffe, welche die Oele enthalten, soweit wenigstens, wie es sich um die Umwandlung der gelben Farbe des Reagens in saurer Lösung in die grüne handelt; ferner kann auch die Ranzidität der Fette und Oele in neutraler und ammoniakalischer Lösung stark reducirend einwirken. Werden die ranzigen Stoffe vor der Prüfung einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, die riechenden Stoffe also ausgetrieben, so ändern sich auch die Reactionen derselben in ammoniakalischer Lösung. Werden also gebleichte ranzige Oele, welche keine Reaction mit dem Reagens geben, mit Ammoniak übersättigt, so geben sie starke Blaufärbungen, ist die Destillation genügend gewesen, tritt dieselbe

1) Chem. Rev. 1899, 67.
2) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, 135.
3) Chem. Rev. 1899, 94.
4) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, 229.

nicht mehr ein. Einerseits können also thierische Fette mit pflanzlichen Oelen gemischt werden, ohne dass letztere mit dem Welmans'schen Reagens nachweisbar wären, wenn diese Oele vorher gebleicht und nachher von den flüchtigen, die Ranzidität bedingenden Stoffen genügend befreit worden sind. Andererseits kann eine mehr oder weniger starke Blaufärbung eines thierischen Fettes nach dem Zusatz des Reagens und Ammoniaks lediglich durch Ranzidität desselben bedingt sein.

Neue Farbenreaction des Sesamöles. Die Furfurolreaction des Sesamöles tritt nicht nur mit Salzsäure, sondern auch mit anderen wasserentziehenden Mitteln ein. Da sich das Furfurol, wie aromatische Aldehyde, unter denselben Bedingungen mit Phenolen, aromatischen Aminen u. A. zu Verbindungen vereinigt, welche entweder selbst gefärbt sind, oder gefärbte Salze geben, so wird vermuthet, dass die Baudouin'sche Reaction auf eine ähnliche Aldehydcondensation zurückzuführen sei. Auf Grund dessen hat F. Breinl[1]) verschiedene aromatische Aldehyde geprüft und gefunden, dass sie alle beim Schütteln ihrer alkoholischen Lösungen mit Sesamöl und conc. Salzsäure deutliche Färbungen geben. Namentlich sind es p-Oxybenzaldehyd, Vanillin und Piperonal, welche dunkel-violett-rothe Färbungen erzeugen. Auch ungesättigte Aldehyde der Fettreihe geben Färbungen. Die Reactionen der drei genannten aromatischen Aldehyde sind der Furfurolreaction in Folge grösserer Intensität und besserer Haltbarkeit der Lösungen vorzuziehen. Nach weiteren Versuchen meint Verfasser, dass der die Reaction des Sesamöles bewirkende Körper wahrscheinlich stickstoffhaltig sei.

Ueber die Farbenreactionen des Sesamöles hat J. Bellier[2]) Untersuchungen angestellt. Die Reaction von Behrens, Grünfärbung des Gemisches von gleichen Theilen Oel und Salpeter-Schwefelsäure (1 : 1), ist trotz ihrer Empfindlichkeit unzuverlässig, da auch reine Olivenöle diese Färbung geben. Die Bishop'sche Reaction, Zusatz der gleichen Menge des 24 Stunden dem Lichte ausgesetzten Oeles zu Salsäure, wobei letztere allmählich blaugrün gefärbt wird, ist nur wenig empfindlich. Bei der bekannten Baudouin'schen Reaction erhält man nur einwandfreie Resultate, wenn man sie mit den bei 110° C. getrockneten Fettsäuren anstellt. Nach Tocher erhält man eine sehr empfindliche Reaction, wenn man gleiche Theile Oel mit einer Lösung von 1 g Pyrogallussäure in 14 cc Salzsäure mischt und die wieder abgeschiedene Säure 5 Minuten zum Kochen erhitzt. Bei Gegenwart von Sesamöl tritt Purpurfärbung ein. Caralli empfiehlt als Reagens eine Mischung von 3 Th. Salzsäure und 2 Th. Salpetersäure. Gleiche Theile desselben und des Oeles werden gemischt, ohne dass Emulsion eintritt. Bei Gegenwart von ca. 10 % Sesamöl tritt Rothfärbung ein. Weiter wird eine Lösung von 2 g vanadinsaurem Ammon in 100 cc Schwefelsäure und 50 cc Wasser

1) Chem. Ztg. 1899, 647. 2) Chem. Ztg. 1899, Rep. 263.



verwendet, jedoch ist sie wenig empfindlich. Empfehlenswerth ist nach dem Verfasser eine Mischung von 100 cc Schwefelsäure, 50 cc Wasser und 10 cc einer 40 %ig. Formaldehydlösung. Gleiche Mengen des Reagens und des Oeles ergeben eine Emulsion, die sich stark blauschwarz färbt und noch bei 2 % Sesamöl tiefgrau ist. Olivenöl, Baumwollsamenöl, Arachisöl ergeben höchstens eine gelbe Emulsion. Fügt man zu 2 cc des Oeles 2 cc Benzol, das mit Resorcin gesättigt ist, und 2 cc farblose Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht, so erhält man nach dem Umschütteln bei Gegenwart von Sesamöl eine violettblaue Mischung, während die Säure nach dem Abscheiden blaugrün gefärbt ist. Die violette Mischung tritt auch bei anderen Oelen auf, jedoch ist die sich abscheidende Säure orangeroth gefärbt.

Ueber den Nachweis von Sesamöl in alten Fetten berichtete P. Soltsien[1]). Ein altes ranzig gewordenes Gemisch von Talg und Schmalz mit 10 % Sesamöl gab nach einem halben Jahre keine Sesamölreaction mehr. Das Gemisch wurde nochmals mit 10 % Sesamöl versetzt und gab nach 8 Wochen eine dem Zusatz von 1 % Oel entsprechende Reaction, die nach weiteren 4 Wochen verschwunden war. Durch Destillation mit Wasserdämpfen stumpft sich die Reaction noch schneller ab. Bei einem aus verschiedenen Käsesorten ausgeschmolzenen Fett mit 10 % Sesamöl nahm die Reaction auch deutlich an Stärke ab, war nach 8 Wochen kaum noch so stark wie bei 1 % Oelzusatz und verschwand schliesslich vollständig.

Den Nachweis und Bestimmung von Arachisöl in Speiseölen sucht J. Bellier[2]) auf folgende Weise zu führen

Man verseift 1 cc des fraglichen Oeles mit 5 cc einer alkoholischen Kalilauge, welche 85 g Aetzkali im Liter enthält. Nach erfolgter Verseifung erhitzt man die Lösung noch ca. 2 Minuten, neutralisirt mit verd. Essigsäure und kühlt das Gefäss durch Einstellen in Wasser von 17—19° ab. Nach kurzer Zeit entsteht ein deutlicher Niederschlag; nimmt derselbe nicht mehr zu, so fügt man 50 cc eines 70 %igen Alkohols hinzu, welcher 1 Vol.-Proc. Salzsäure enthält, schüttelt kräftig durch und stellt wieder in Wasser von 17°. Sobald das Oel mehr als 10 % Arachisöl enthält, bildet sich ein deutlicher Niederschlag, enthält das Oel weniger als 10 % Arachisöl, dann bildet sich nach halbstündigem Stehen auf dem Boden des Gefässes eine wolkige Trübung. Reine Oele bleiben völlig klar. Einige tunesische Olivenöle, die besonders reich an festen Fettsäuren sind, sowie Kotton- und Sesamöl geben ähnliche Trübungen, welche nach dem Erwärmen und erneutem Abkühlen aber nicht wieder auftreten, was dagegen bei Gegenwart von Arachisöl der Fall ist. Diese Methode gestattet auch eine quantitative Bestimmung des Arachisöles, durch Sammeln und Reinigen des Niederschlages in der vom Verf. näher beschriebenen Art und Weise. Verf. konnte durch dieses Verfahren 2 % Arachisöl mit Sicherheit nachweisen.

Prüfung von Olivenöl auf Arachisöl. Bekanntlich gilt der Nachweis von Arachinsäure als ein Kriterium für das Vorhandensein von Erdnussöl. Nun fand aber L. Archbutt[3]) auch im

---

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, 15. 2) Ann. chim. anal. 1899, 4; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 725. 4) d. Ztschr. f. angew. Chem. 1899, I.

Rapsöl bis zu 1,43 % Arachinsäure, wenn auch diese Zahl bei verschiedenen Proben stark schwankte. Auch im Senföl fand er in einem Falle 1,18 % derselben Säure, die immer ein Gemenge von Arachinsäure und Lignocerinsäure ist. Die Auffindung von Arachinsäure im Olivenöl kann daher kein sicherer Beweis für die Gegenwart von Arachisöl sein, wenn nicht das Fehlen von Raps- und Senfölen ausdrücklich constatirt ist.

Zum Nachweis von Phytosterin und Cholesterin in Fetten; von Hans Kreis und Otto Wolf [1]). Um die bei den bisherigen Methoden nöthige Menge Alkohol auf ein Minimum einzuschränken haben Verff. folgende Methode ausgearbeitet, welche qualitativ gute Resultate liefert, Resultate quantitativer Bestimmungen werden von den Verff. in Aussicht gestellt. Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: 50 g Fett werden mit 125 cc Alkohol und 25 cc ca. 40 %iger Natronlauge erhitzt und nach der in kurzer Zeit erfolgten völligen Lösung des Fettes in einer geräumigen Porzellanschale bis zur fast völligen Verjagung des Alkohols abgedampft. Der zähflüssige Rückstand wird in 500 cc siedendem Wasser gelöst und in einem 2 Ltr.-Kolben mit 25 %iger Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaction (gegen Phenolphthaleïn) abgestumpft. Darauf fügt man etwa 100 cc 10 %ige Chlorcalciumlösung hinzu und schüttelt kräftig durch, wobei sich die Kalkseife in Flocken abscheidet. Eventuell fügt man dann noch soviel Chlorcalciumlösung hinzu, bis der Inhalt des Kolbens nicht mehr schäumt. Nach dem Abkühlen wird die Kalkseife auf einem Colirtuch gesammelt und gut abgepresst, zuletzt zwischen Filtrirpapier. Die so erhaltene Kalkseife, welche alles Phytosterin und Cholesterin enthält, wird zerrieben und eine Stunde lang mit 100 cc 95 %igem Alkohol erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Filtrat mit 3 cc 40 %iger Natronlauge zur Trockne verdampft, wobei eventuell noch vorhandenes Fett verseift wird. Der Rückstand wird zerrieben und mit 50 cc Aether während einer Stunde digerirt. Beim Verdunsten des abfiltrirten Aethers hinterbleibt ein Rückstand, welcher aus möglichst wenig heissem Alkohol umkrystallisirt sofort rein weisses Cholesterin resp. Phytosterin liefert.

Die gebräuchlichsten Methoden der *Phytosterinprobe* hat F. Zetzsche [2]) einer vergleichenden Untersuchung unterzogen und erklärt das Bömer'sche Verfahren [3]) trotz der ihm anhaftenden Mängel für das zweckmässigste, während die oben mitgetheilte Vorschrift von Kreis und Wolf wenig befriedigende Resultate lieferte. Die v. Raumer'sche Methode [4]) zeichnet sich vor der Bömer'schen durch einen geringeren Verbrauch an Aether aus, erfordert aber längere Zeit und giebt eine geringere Ausbeute. Ebenso liefert das Verfahren von Förster-Riechelmann bei grösserem Zeitaufwand geringere Ausbeute eines allerdings reineren Productes. Nach der Reichsvorschrift wird wie beim Bömer'schen Verfahren viel Aether verbraucht, aber nur geringe Ausbeute erzielt.

---

1) Chem.-Ztg. 1898, 805. 2) Pharm. Centralh. 1898, 877; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 381.
3) d. Ber. 1898, 652. 4) ebenda 655.

Zur Gewinnung von Cholesterin und Phytosterin aus Fetten; von O. Förster[1]).

Verf. hat festgestellt, dass man mittelst des Kreis'schen Verfahrens (siehe oben) nur einen geringen Theil des in den Fetten enthaltenen Phytosterins erhält, und empfiehlt den von ihm angegebenen Extractionsapparat[2]).

Ueber den *Verbleib des Phytosterins im Thierkörper bei der Verfütterung von Baumwollsamenöl* hat C. Virchow[3]) eingehende Versuche angestellt, welche insofern von Wichtigkeit sind, als es sich um die Frage handeln kann, ob das im Schweineschmalz aufgefundene Phytosterin auch auf anderem Wege als durch Verfälschung mit Baumwollsamenöl in dasselbe hineingelangt sein kann. Die Versuche Virchow's, an Hunden und Schweinen angestellt, ergaben mit Sicherheit, dass Phytosterin nicht in das thierische Fett übergeht.

Zur Abscheidung von Cholesterin und Phytosterin aus Fetten giebt Virchow[4]) folgendes Verfahren an, welches zwar nicht quantitative Ausbeute liefert, aber rasch zum Ziele führt, wenn es sich nur um den qualitativen Nachweis handelt. Allerdings sind auch bei diesem Verfahren grosse Mengen Aether nöthig.

50 g Fett werden in einem Kolben von etwa 500 cc Inhalt mit 20 g Aetzkali 50 cc Alkohol und 30 cc Wasser auf dem Wasserbade verseift, was in etwa 10 Minuten erfolgt. Zur Sicherheit erhitzt man noch 15 Minuten weiter, kühlt die Seifenlösung auf etwa 40° ab und spült sie mit 300 cc Wasser in einen 2 Liter fassenden Schütteltrichter. Darauf schüttelt man zweimal mit 500 cc Aether aus, wobei sich die Seifenlösung infolge des Alkoholgehalts sehr glatt absetzt, und destillirt den Aether ab. Die vereinigten Destillationsrückstände werden in einem kleinen Kolben nochmals mit 0,5 g Aetzkali verseift, auf 20 cc eingedampft, mit 30 cc Wasser in einen Schütteltrichter gebracht und wieder 2 mal mit 100 cc Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Rückstand wird getrocknet und mit etwa 10 cc kaltem Aether geschüttelt, wobei etwa beigemengte Seife ungelöst bleibt. Alsdann wird filtrirt und der nach dem Verdunsten des Filtrates erhaltene Rückstand in bekannter Weise umkrystallisirt.

Ueber das „Vegetale“ des Handels und den Nachweis desselben durch die Phytosterinprobe. Dieses Präparat, welches aus den festen Fetten des Baumwollsamenöls bestehen soll, also in der Hauptsache Baumwollstearin enthält, hat F. Wirthle[5]) darauf hin untersucht, ob es etwa bei der Herstellung von amerikanischem Schweinefette verwendet werden könne, ohne dass es sich durch die Bömer'sche Phytosterinprobe nachweisen liesse. Das ihm zur Verfügung stehende Präparat war eine gelbe, halb feste Masse, die einmal geschmolzen, längere Zeit flüssig blieb. Die Jodzahl war 89,24, Verseifungszahl 196,1. Das Fett gab die Reactionen von Becchi und Welmans sehr kräftig und zeigte bei 25° C. eine Ablenkung von 63,3 Refractometergraden. Bei der Bearbeitung nach Bömer wurden die charakteristischen an beiden Seiten zugespitzten Phytosterinnadeln erhalten. Aus einem Gemisch von Schweinefett mit 10 % Vegetale erhielt Verf. die von Bömer als für sehr geringen Phytosteringehalt charakteristisch beschriebenen derben, abgestumpften, fernrohrartig aufeinandersitzenden Nadeln. Der Nachweis ist also sicher zu führen, wenigstens für erheblichere Mengen von Vegetale. Das Verfahren von Kreis und Wolf hält Verf. für complicirter als das Bömer'sche, und schlägt für letzteres 25 g Fett zu einer Bestimmung vor,

1) Chem. Ztg. 1899, 188. 2) ebenda 1898, 421.
3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 559.
4) ebenda 1899, 562. 5) Chem. Ztg. 1899, 250.

welche im Allgemeinen genügen. Für das Abscheiden der Aetherschicht aus der Seife ist ein etwas grösserer Wasserzusatz als der von Bömer angegebene günstiger (130 cc statt 100 cc). Zur Reinigung des Phytosterins, namentlich aus ranzigen Fetten schlägt Verf. Thierkohle vor. Bei total verdorbenen, Jahre alten Fetten, soll es bei 25 g Fett nicht gelungen sein, einen krystallinischen Rückstand zu erhalten. Aus amerikanischen Fetten ist es trotz vieler Proben, die zum Theil sich durch hässlichen Geruch auszeichneten, nicht gelungen, Phytosterin nachzuweisen.

Im vorigen Jahre theilte Raikow[1]) mit, dass mittelst eines Phloroglucinvanillingemisches *Spuren von Schwefel in vegetabilischen Oelen* nachgewiesen werden können und dass, da Cottonöl die charakteristische rothe Färbung der Reaction sehr scharf zeigte, hiermit ein neuer Beweis gegeben sei für die Richtigkeit der Behauptung Dupont's, dass dieses Oel schwefelhaltige Verbindungen enthalte. Weitere Versuche Raikow's[2]) haben aber ergeben, dass die rothe Färbung des Phloroglucinvanillingemisches nicht durch schwefelhaltige, sondern durch chlorhaltige Verbindungen im Cottonöl hervorgerufen wird. Man kann sich von dem Chlorgehalt des Oeles überzeugen, indem man mittelst eines Rohrlämpchens das Oel in einem schräg gehaltenen Becherglase verbrennen lässt, dessen innere Wandung mit durchaus chlorfreier Kalilauge benetzt ist, welche die bei dem Verbrennen des Oeles gebildete Chlorwasserstoffsäure bindet. Für den Fall, dass die Bleichung des Oeles nicht mit Chlor stattfand, muss man nach Raikow annehmen, dass die chlorhaltigen Substanzen bereits im Baumwollsamen präexistiren. Einen Schwefelgehalt hat Raikow in den von ihm speciell daraufhin untersuchten Cottonölen nicht gefunden.

Bezüglich des Ranzigwerdens der Fette gelangt A. Nikitin[3]) zu folgenden Ergebnissen. Thierische und pflanzliche Fette erleiden infolge gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und Licht eine Reihe von Veränderungen und werden ranzig. Sauerstoff ohne Licht und Licht ohne Sauerstoff rufen das Ranzigwerden nicht hervor. Der Grad des Ranzigwerdens der Fette unter Einfluss des Luftsauerstoffs und des Lichtes ist proportional der Dauer der Einwirkung dieser Faktoren, der Temperatur der Umgebung und der Stärke des Lichtes. Kochsalz ist im Stande, das Ranzigwerden in beträchtlicher Weise zu verhindern, Borsäure dagegen nicht. Das Ranzigwerden äussert sich in der Bildung von freien Säuren (im geringen Masse von flüchtigen); nebenbei tritt auch die Zersetzung und Polymerisirung ungesättigter Säuren auf.

Ueber die *chemische Zusammensetzung der trocknenden Oele*, insbesondere über die *Prüfung von Leinöl* berichteten Otto Hehner und C. A. Mitchell[4]).

Die für *Cacaoöl* angegebene Reichert-Meissl'sche Zahl 3,52 bezeichnet Lewkowitsch[5]) als viel zu hoch. Er fand dieselbe nur zwischen 0,38 und 0,94 liegend. Ein Talgzusatz war am besten durch die mikroskopische Prüfung des Unverseifbaren auf Cholesterin zu erbringen. Durch die Einwirkung von Licht, Luft und Feuchtigkeit wird Cacaoöl ebenfalls ranzig, ohne Steigerung der Säurezahl.

1) dies. Ber. 1898, 366. 2) Chem. Ztg. 1899, 769.
3) Inaugural-Dissert. St. Petersburg. 4) The Analyst. XXIII, 310; Apoth.-Ztg. 1899, 607; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 579.
5) Journ. prakt. Chem. 18, 556.



Verfälschungen des Cacaoöles mit thierischen oder pflanzlichen Fetten sollen, wie A. Ruffin[1]) behauptet, durch folgende Bestimmungen sicher nachgewiesen werden können: Spec. Gewicht, Refraction, Jodzahl, Verseifungszahl, Schmelzpunkt, lösliche Fettsäure. Ein aus dem Cocosnussfett mittelst hydraulischer Pressung als Rückstand gewonnenes Fett soll als Fälschungsmittel häufig verwendet werden, weil es mit dem Cacaoöle den gleichen Schmelzpunkt theilt.

Erdnussbutter[2]), welche auch im heissesten Klima niemals ranzig werden soll, wird von amerikanischen Fabrikanten in den Handel gebracht. Zur Herstellung dieser Butter werden die geschälten Erdnüsse nach Ausscheidung der fehlerhaften in einem drehbaren Ofen geröstet und nach Entfernung der verbrannten Kerne zu einem sehr feinen Mehle verarbeitet. Diesem Mehle verleiht der natürliche Oelgehalt die Festigkeit von Kitt, dem man nur Wasser zuzusetzen hat, um eine weiche Butter zu erhalten.

Selbstbereitetes Haselnussöl (Ausziehen mit Aether) untersuchte Jos. Hanus[3]). Das Oel hatte ein spec. Gewicht von 0,9169, die Verseifungszahl 193,7, die Jodzahl 90,20, die Hehner'sche Zahl 95,60, die Reichert-Meissl'sche Zahl 0,99, die Acetylzahl 3,2; Glyceringehalt = 10,41 %. Die unlöslichen Fettsäuren zeigten die Verseifungszahl 200,6, die Jodzahl 90,60, das mittlere Moleculargewicht 279, die ungesättigten Fettsäuren die Verseifungszahl 198,50, die Jodzahl 91,30, die Maumené'sche Zahl 36,2 und das mittlere Moleculargewicht 282. Von den bekannten Farbenreactionen ist keine für das Hasellnussöl charakteristisch. Zum Nachweis in anderen Oelen könnten event. die Jodzahl und die Elaidinprobe dienen. Bei letzterer entsteht eine grüne, halbfette Masse. Das Oel enthält 85 % Oelsäure, 10 % Palmitin- und Stearinsäure, 10,41 % Glycerin und 0,50 % Phytosterin. —

Zur Darstellung des Phytosterins benutzte Verf. das Verfahren von Bömer, welches er mit dem von Tortelli und Ruggieri zur Isolirung der Fettsäuren verband. 20 g des Oeles wurden im Erlenmeyerkolben mit 100 cc alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol abgedampft, die Seife in Wasser gelöst und 2mal mit 150 cc, 1mal mit 50 cc Aether ausgeschüttelt. Nachdem der Aether zum grössten Theil abdestillirt worden war, wurde der Rest mit Wasser ausgeschüttelt, dieses zur anderen Seifenlösung gegeben, die ätherische Lösung in einer Platinschale zur Trockne verdampft und als Rohphytosterin gewogen. Zur Reinigung wurde dieses in Benzol gelöst, rasch filtrirt, zur Trockne verdampft und mit 5 cc heissem Methylalkohol aufgenommen, aus welchem das Phytosterin vollkommen auskrystallisirt.

Geruchlosmachen von Cocosnussöl. Das Oel wird mit Wasser gekocht und dann mit Wasserglaslösung versetzt. Man verwendet etwa 1 Theil Wasserglas auf 32 Theile Oel. Engl. Pat 5807. J. Stanley, West-Kensington[4]).

Maisöl. Für Maisöl giebt G. Hopkins[5]) folgende Werthe an: Spec. Gew. 0,9245 bis 0,9262; Erstarrungspunkt — 36° C.; es schmilzt langsam zwischen — 19° und — 23°; Jodzahl 121,5 bis 123,1; in der Kälte nimmt es keinen Sauerstoff auf, beim Erwärmen anfänglich, um sich dann unter Braunfärbung zu zersetzen. Bestandtheile: Lecithin 1,49 %, Cholesterin 1,37 %, Fettsäuren 93,57 % (keine flüchtigen), darunter Stearin 3,66 %, Oleïn 44,85 %, Linolin 48,19 %.

1) Ann. de Chim. analyt. 1899, S. 344. 2) Deutsch. Colonialbl. 1899, 371.
3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, S. 617.
4) Chem. Rev. 1899, S. 76. 5) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 30.

Mkanifett; von Henriques und H. Künne[1]). Mkanifett ist das Fett der Samen von Allanblackia Stuhlmannii Engl., des afrikanischen Talgbaumes. Es kommt in grossen compacten Stücken in der Form der Strausseneier und einem Gewicht von 7—800 g in den Handel; äusserlich sind die Klumpen mit einem Bastgewebe bedeckt. Das gelblich weisse, sehr harte, schwach aromatisch schmeckende Fett enthält recht viel Wasser und Schmutz. Auf Veranlassung des Colonial-Wirthschaftlichen Comitees untersuchten Verff. eine frische Probe dieses Fettes aus Bagamoyo (I) und eine schon einige Jahre im orientalischen Seminar lagernde Probe (II). Nach dem Filtriren des geschmolzenen Fettes wurden folgende Constantenwerthe bestimmt. Specifisches Gewicht von I bei 15° C. = 0,9298, bei 100° C. = 0,8606, Säurezahl I 11,6, II 20,7, Verseifungszahl I 186,6, II 191,7, Jodzahl (W) I 41,0, II 38,7, Unverseifbares I 1,21%, II 0,49%, Schmelztemperatur 42°, Erstarrungserscheinungen: bei 39° Auftreten kleiner Krystallflitter. Bleibt flüssig bis 29,5; beim Erstarren steigt die Temperatur bis 36°. Jodzahl der Fettsäuren I 42,1, Schmelztemperatur der Fettsäuren 62,5, Erstarrungspunkt der Fettsäuren (Talgtiter) I 61,4 II 61,6. Das Fett müsste, wenn es billig und in grösserer Menge zu beschaffen ist, ein ausgezeichnetes Material für die Kerzenindustrie abgeben. Ein Hauptbestandtheil des Fettes bildet Oleodistearin, ein Glycerid, das in einem Glycerinrest 2 Stearin- und 1 Oelsäurerest gebunden enthält.

Palmin. Die Analyse dieses als feinstes hygienisches Speisefett in den Handel gebrachten Productes von weisser Farbe, fester Consistenz, mildem Geruch wie Geschmack ergab: Köttstorfer'sche Zahl 258,64, Jodzahl 8,38. Wollny'sche Zahl 7,70. Dasselbe war demnach als gereinigte Cocosnussbutter auszusprechen, deren Abstammung durch die Bezeichnung „Palmin" genügend deklarirt erschien[2]).

Das Weizenöl, welches zu 11 bis 12% in den Weizenkeimlingen enthalten ist, untersuchten Frankforter und Harding[3]). Das frisch mit Aether extrahirte Oel hatte goldgelbe Farbe, charakteristischen Geruch nach frisch gemahlenem Weizen, spec. Gewicht bei 15° C. 0,9292, bei 0° 0,9374, wird bei 15° milchig, bei 0° wolkig und halbfest. Es löst sich in 1 Th. Aether oder Chloroform, 30 Th. absolutem und 250 Th. 90%igen Alkohol. Es ist nicht trocknend. Der Brechungsindex ist bei 20° 1,48325, bei 30° 1,47936 und bei 40° 1,47447. Das Spectrum ist durch zwei deutliche Bänder charakterisirt. Verseifungszahl 187,83, Jodzahl 115,64, Säurezahl 41,4. Nach quantitativen Bestimmungen enthält das Weizenöl 7 bis 7,5% Glycerin, 2,0% Lecithin, 2,5% Paracholesterol identisch mit dem aus Aethalium septicum, Schmelzpunkt von 134 bis 135° C.

Rennthier-Talg. Derselbe ist im geschmolzenen Zustande dem Rinds- und Schaftalg sehr ähnlich. Nach Karasseff[4]) schmilzt der Rennthiertalg bei 47,8° C. und enthält 10,4% Glycerin und 90% Fettsäuren. Das Säuregemisch besteht aus 60,1% Stearin-, 1,4% Palmitin- und 38,5% Oleïnsäure.

Beiträge zur Einführung einer einheitlichen Bestimmung des Talgtiters; von A. A. Shukoff[5]).

Fleisch und Fleischwaaren.

Beiträge zur Kenntniss des Rothwerdens des Fleisches beim Kochen und der Wirkung von schwefliger Säure auf die Fleischfarbe brachte K. Kisskalt[6]). Nach ihm kann man die carminrothe Farbe, die Rindfleisch zuweilen beim Kochen annimmt, durch Zusatz ganz geringer Nitritmengen erzeugen. Die Erfahrung, dass Fleisch in alter (1 Tag) Bouillon gekocht, häufig roth wird, erklärt sich durch den geringen Nitritgehalt solcher Bouillon. — Die Wirkung

1) Tropenpflanzer 1899, S. 203. 2) Ber. d. chem. Untersuchungsamtes d. Stadt Dresden 1898. 3) Chem. Ztg. 1899, Rep. 274. 4) Chem. Ztg. 1899. 659. 5) Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899, 5. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 725. 6) Arch. f. Hyg. 1899, XXXV, S. 11.

der schwefligsauren Salze auf den Blutfarbstoff beruht auf der Conservirung des Oxyhämoglobins. Die Behandlung mit SO_2 beeinträchtigt die Reduction des Hämoglobins. In Bratwurstfülle, wie sie in Würzburg im Handel ist, fand Verf. 18—88 mg SO_2 pro kg, die er nicht für schädlich hält. In 42 Proben Hackefleisch fand Fischer[1]) 29 mal schweflige Säure. Der Gehalt schwankte von Spuren — 0,74 % SO_2. Während früher in Breslau auf Grund eines generellen Gutachtens des medicinischen Sachverständigen des Polizei-Präsidiums als Grenzzahl für den Gehalt an SO_2 0,1 % angenommen wurde, ist diese Zahl von den nämlichen Sachverständigen nunmehr auf 0,06 % SO_2 herabgesetzt worden. In Altona fand Reinsch[2]) in 6 Proben Hackefleisch 0,06—0,20 % SO_2. Das von der Staatsanwaltschaft eingeleitete Verfahren wurde auf Grund eines ärztlichen Gutachtens eingestellt. In Dresden wurden von Heinze[3]) in 8 Proben Hackefleisch 0,014 bis 0,218 % SO_2 constatirt. Hier erfolgten mehrere Bestrafungen mit Gefängniss.

Haemorrhodin, ein neues Blutfarbstoffderivat entsteht nach K. B. Lehmann[4]) überall, wo Nitrite oder Nitrate auf rohes Fleisch einwirken und bedingt die schön rothe Farbe von Pökelfleisch und dergleichen. Die alkoholische Lösung des Körpers zeigt folgendes Spectrum: Das erste Band beginnt stets etwas nach links von der D-Linie, was den Körper sofort vom Oxyhaemoglobin unterscheidet, das zweite, oft schlecht ausgebildete Band liegt links von E, an E angrenzend, also etwas weiter rechts als das zweite Oxyhaemoglobinband, es stehen also die beiden Bänder fast doppelt so weit von einander ab, als wie die des Oxyhaemoglobins; von C ab nach rechts herrscht Verdunkelung. Seinen Reactionen entsprechend muss das Haemorrhodin dem Haematin sehr nahe stehen. Zu erwähnen ist noch, dass auch grössere verdünnte Blutmengen mit etwas Nitrit und sehr wenig Schwefelsäure gekocht, ein dunkelrothes Coagulum und ein blassrothes Filtrat liefern. Das Coagulum giebt an Alkohol ebenfalls typisches Haemorrhodin ab. Im Filtrat trat abermals ein neuer Farbstoff auf, der vorläufig den Namen Haemorubin erhielt. Dieser giebt mit Säuren und Alkalien und Schwefelammonium auch die Haematinreactionen. Er ist haltbarer als das Haemorrhodin.

Verliert Pökelrindfleisch durch Wässern seinen Borsäuregehalt? In amerikanischem Pökelfleisch fand Heinze[5]) 1,16 % Borsäure Der beschuldigte Kaufmann behauptete, dass dieser Borsäuregehalt beim üblichen Wässern verloren ginge. H. trat dieser Frage näher, indem er die Fleischstücke erst eine Minute unter der Wasserleitung abwusch, dann 2½—12 Stunden wässerte und nun 3½ Stunden kochte. Er fand, dass das Fleisch selbst nach 12stündigem Waschen nicht hinreichend von Borsäure befreit war. Das gekochte Fleisch enthielt noch 0,93 %, die Bouillon 0,29 % Borsäure, so dass, wenn man pro Kopf 175 g unzubereitetes Fleisch rechnet, die im gekochten Fleische und dem zugehörigen Bouillontheil verzehrte Borsäuremenge noch 2,06 g betragen würde. — Liebreich erklärte einen Borsäuregenuss von 3 g für unschädlich.

Ueber das Färben und die Zusammensetzung der Rohwurstwaaren des Handels mit Berücksichtigung der Färbung des Hack-

---

1) Jahresber. städt. Unters.-Amts Breslau, 1898, S. 17.
2) Jahresbericht d. städt. Unters.-Amts Altona 1898, 16.
3) Jahresber. d. städt. Unters.-Amts Dresden 1898, 8.
4) Münch. Med. Wochenschr. 1899, No. 15. 5) Jahresber. d. städt. Untersuchungsamtes Dresden 1898, S. 9.

fleisches veröffentlichten A. Juckenack und B. Sendtner[1]) eine umfangreiche Arbeit, der folgendes entnommen sei. Die in der Praxis zum Färben von Fleisch, insbesondere von Wurst verwendeten Farbstoffe färben: 1. die Fleischstücke gleichmässig, nicht aber das Fett, oder 2. Fleisch und Fett gleichmässig, besonders in fein gehacktem Zustande, aber nur mechanisch, infolge feiner Vertheilung, so dass ein ungefärbtes Fett auszuschmelzen ist, oder 3. sie färben Fett und Fleisch gleichmässig echt, so dass das ausgeschmolzene Fett schön roth ist. Die Farbstoffe von 1 und 2 sind immer unlöslich in Petroläther, fast auch immer in Aether, die von 3 sind in Aether löslich, dagegen in Petroläther fast immer unlöslich. Zum Nachweis einer künstlichen Färbung diente meistens das von Bremer modificirte Verfahren von Klinger und Bujard oder die Methode von Spaeth. Juckenack und Sendtner trockneten die Wurstmasse bei 105° C., entfetteten sie vollständig mit Petroläther und trockneten den Rückstand bei 100° C. Alsdann wurde nach Bremer mit wässerigem Glycerin ausgezogen. Durch den Petroläther werden die durch starke Räucherung gebildeten gelben bis gelbbraunen glycerinlöslichen Farbstoffe entfernt, welche die Erkennung einer Rosafärbung des Glycerins sonst stören würden. Die von Weller und Riegel beobachtete rothe Färbung des Glycerins durch ungefärbte amerikanische Dauerwürste infolge Bildung löslicher Farbstoffe aus Schweineblut durch Conservirungssalze, speciell Kalisalpeter, konnte niemals constatirt werden, häufig aber die gelbe bis gelbbraune Färbung des Glycerins durch Räucherungsstoffe. Neuerdings kommt ein noch nicht identificirter Farbstoff zur Verwendung, der in Petroläther unlöslich, in Aether löslich ist. Er wurde nach Entfettung der Würste durch Auskochen mit Alkohol nachgewiesen. Bei der Untersuchung von Wurstwaaren bestimmen Verff. den Wassergehalt nicht direct, sondern berechnen ihn als Differenz von Rohfett und fettfreier Trockensubstanz zu 100. Zur Fettbestimmung werden 30—40 g Substanz 3 Stunden in einer flachen Platinschale bei 100° C. getrocknet und 20—24 Stunden im Soxhlet durch leicht siedenden Petroläther ausgezogen. Der Rückstand wird bei 100° C. getrocknet. Subtrahirt man von ihm den Aschengehalt, so kann der Rest direct als Stickstoffsubstanz in Rechnung gestellt werden, wie vielfache Vergleiche mit der directen Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl gezeigt haben. Die Asche wird in üblicher Weise in 15—20 g Wurstmasse bestimmt. Borsäure liess sich in der Asche mit Alkohol und Schwefelsäure stets leicht nachweisen.

Denkschrift über das Färben der Wurst, sowie Hack- und Schabefleisches. Ausgearbeitet im Kaiserl. Gesundheitsamt. Berlin. October 1898[2]).

Eine Räucherfarbe für Wurstwaaren untersuchten Juckenack und

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 177.
2) ebenda 139.



Sendtner[1]). Wurden Würste mit der wässerigen, kalten oder siedenden Lösung des Farbstoffes behandelt, so erhielten sie eine schöne gleichmässige, aber rein äusserlich dem Wurstdarme anhaftende röthlich-braune Farbe. Ein zu hoher Farbzusatz bewirkte eine orangefarbige, lackähnliche Färbung. Der Farbstoff bestand aus Orange II, dem Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo-β-Naphthols. Er ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Petroläther. Die wässerige Lösung giebt mit Salzsäure einen braungelben Niederschlag. In Natronlauge löst sich der Farbstoff dunkelbraun; mit konc. Schwefelsäure entsteht eine fuchsinrothe Lösung, die, mit Wasser verdünnt, einen braungelben Niederschlag giebt. Wolle wird in saurer wässeriger Lösung orange gefärbt. Thierversuche ergaben die Unschädlichkeit des Farbstoffes.

Zusatz von Mehl u. s. w. zu Würsten. Die Stadt Aachen hat eine Polizeivorschrift erlassen, betreffend den Zusatz von Mehl, Stärke, Backwaaren und gleichartigen Bindemitteln mit Ausnahme von magerem Kalbfleisch. Bei gekochter Fleisch- und geräucherter Bratwurst in rohem oder gekochtem Zustande darf der Zusatz nicht mehr als 4% betragen. Bei Leber- und Bratwürsten richtet sich der erlaubte Zusatz obiger Bindemittel nach dem Preise der Würste. Bis zum Höchstpreise von 50 Pfg. für ½ Kilo sind 4% Bindemittel, bis zum Höchstpreise von 80 Pfg. nicht mehr als 3% und bis zum Höchstpreise von 1 Mk. nicht mehr als 1% zulässig. Würste mit grösseren Zusätzen dürfen von Metzgern und Verkäufern von Wurstwaaren nicht verkauft werden und sind solche Geschäftsinhaber, auch wenn sie die Wurst durch andere Personen herstellen lassen, für die Beachtung dieser Verordnung selbst verantwortlich. Dauerwürste von mehr als 1 Mk. dürfen keine derartigen Bindemittel enthalten[2]).

Wurstverfälschung. Um Wurstfleisch mit möglichst viel Wasser zu beschweren, verwendete ein Frankfurter Fleischermeister auf 35 kg Fleisch 1 kg Albumina, aus Tragacanth und Eiweiss bestehend, wodurch es ihm gelungen war, 50 kg Wasser dem Wurstfleische einzuverleiben. Wegen Feilhalten und Verkaufes der aus letzteren dargestellten Würste wurde der Fleischer zu 300 Mark Geldstrafe verurtheilt[3]).

Der Nachweis von Pferdefleisch in Wurstwaaren gelingt nach Bastien[4]), wenn man 20 g fein gehackte Wurst in einem 150 cc fassenden Gefässe mit 100 cc Wasser gut verrührt und das Ganze bis auf etwa 30 cc einkocht. Nach dem Erkalten filtrirt man durch ein angefeuchtetes Filter und giebt zu etwa 100 cc des klaren Filtrates 2 oder 3 Tropfen Jodjodkaliumlösung. War Pferdefleisch vorhanden, so tritt dann eine violettrothe Färbung auf, die aber verdeckt wird, wenn zuviel von dem Reagens zugesetzt worden war. Enthielten die Wurstwaaren gleichzeitig Stärke, so dekanthirt man vor dem Filtriren die erkaltete Bouillon und fügt ihr 1—2 Volumen Essigsäure hinzu. Erst nach 5 Minuten langem Stehen wird dann filtrirt und mit wenig Jodjodkalium versetzt.

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, S. 417.
2) Veröffentl. Kaiserl. Gesundheitsamts 1899, 151.
3) Ztschr. f. oeff. Chem. 1899, 199.
4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, VI. 7. 540.

Der Nachweis von Pferdefleisch in Wurst wird durch das Vorhandensein schon geringer Mengen Stärke oder Zucker sehr erschwert, aber durch die Bastien'sche Modification des Verfahrens von Braeutigam und Edelmann doch möglich gemacht. Zur Verschärfung dieser Methode benutzt Ferd. Jean[1]) die Fällbarkeit des Glykogens, des characteristischen Bestandtheiles im Fleische der Einhufer, durch starken Alkohol. Die fein gehackte Wurst wird mit Wasser von 60—70° C. ausgelaugt, die ausgepresste Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Essigsäure aufgekocht, filtrirt, auf 20 cc eingedampft und 100 cc 95 %igen Alkohols zugegeben. Das ausgefällte Glykogen wird auf einem Filter erst mit Alkohol ausgewaschen, dann mit Aether, durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet, der abgehobene Niederschlag in ein Reagensglas zu 5—6 cc siedenden Wassers gegeben, das gleiche Volumen Essigsäure zugesetzt, tüchtig geschüttelt und filtrirt. Zur Anstellung der Reaction werden 10—12 Tropfen des Filtrats in einige cc Jodjodkaliumlösung (0,25 g J auf 100 cc) fallen gelassen. Eine rothe, ins bräunliche übergehende Färbung zeigt Fleisch von Einhufern an. Bei Anwesenheit sehr geringer Glykogenmengen bildet sich nach einigen Minuten auf dem Grunde des Reagensglases eine rothe, braun gestreifte Zone.

Experimentelle Untersuchungen über das Conserviren von Fleisch und Fisch mit Salzen; von Alfred Petterson[2]). Früher war man der Ansicht, dass das Kochsalz ziemlich grosse bacterienhemmende Eigenschaften besitze, was man daraus schloss, dass die Conservirung von Nahrungsmitteln damit im allgemeinen befriedigende Resultate geben. Indessen sind von mehreren Autoren, wie Petri u. a., Beobachtungen gemacht, die zu diesem Gegenstande im scharfen Gegensatz stehen. Eine Vernichtung von krankheitserregenden Keimen im Pöckelfleisch oder in concentrirten Salzlösungen fand nicht statt, oder erst nach langer Zeit. Da es hiernach wahrscheinlich war, dass Kochsalz auch gegen die fäulnisserregenden Keime keine grösseren antiseptischen Eigenschaften besitzen würde, hat Verf. Untersuchungen darüber angestellt, ob in eingesalzenen Nahrungsmitteln jede Vegetation von Mikroorganismen verhindert wird oder vielleicht nur in einer veränderten Form stattfindet. Er behandelte zu diesem Zwecke Proben von Fisch und Fleisch mit verschiedenen Kochsalzmengen von 5—23 % in 2—3 %igen Intervallen und bewahrte dieselben bei 25° C. $2^1/_2$ Monate hindurch auf. Es zeigte sich, dass in allen Proben bis 15 % Kochsalz immer binnen kurzer Zeit ein ausgiebiges Bacterienwachsthum stattfand. Erst bei einem Salzgehalte von 20 % war eine mehr befriedigende Hemmung zu erzielen. Ein Wachsthum von Bacillen war in Fisch mit mehr als 12 % und in Fleisch mit mehr als 10 % Kochsalz nicht festzustellen, dagegen vegetirten die Kokken oberhalb dieser Grenze noch sehr ergiebig. Zum Nachweis des Fäulnisvorganges wurde auf Schwefelwasserstoff, Indol und Phenol untersucht. Phenol wurde bei den Fleischproben niemals nachgewiesen, wohl aber bei den Fischproben mit 5 und 8 % Kochsalz. In allen Proben mit einem Kochsalzgehalt von 15 % und darunter waren Ammoniak, Pepton und Buttersäure fast constant nachweisbar. Hiernach muss man annehmen, dass auch in den Handelsconserven mit einem Kochsalzgehalt von 15 % und darunter, z. B. in Anchovis, Matjeshering etc., eine reichliche Vegetation von Mikroorganismen stattfindet. Letztere spielen

1) Ann. Chim. anal. appl. 4, S. 81; d. Chem. Centralbl. 1899. I. S. 905.
2) Berl. klin. Wochschr. 1899, S. 915.

sicher bei dem Entstehen des specifischen Geschmackes, Geruches, der Consistenz und Farbe dieser Salzconserven die bestimmende Rolle. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch der Befund von Trimethylamin in der Heringslake auf die Wirksamkeit von Mikroorganismen zurückzuführen ist.

Die Verwendbarkeit von Oel zum Fleischconserviren kann Hierocles-Constantin[1]) nicht empfehlen, da bei Fleisch das Bacterienwachsthum nicht geringer ist, als ohne dasselbe. Interessant ist die Beobachtung, dass Penicill. glauc., Bacill. subtilis, Bac. megather. und Milzbrand keine Sporen bilden, sonst sich aber entwickeln, wenn auch bedeutend schwächer als bei freiem Luftzutritt.

Borsäure zur Conservirung von Fleisch. Das Kgl. Sächs. Ministerium hat die Anwendung von Borsäure und borsauren Salzen zur Conservirung von Fleischwaaren verboten, weil der fortgesetzte Genuss solcher Fleischwaaren bei Personen mit geschwächten Verdauungsorganen leicht ernste Störungen der Gesundheit herbeiführen kann. Als erlaubte Fleischconservirung werden lediglich Kochsalz und Salpeter angesehen.

Ein merkwürdiges Fleischconservirungsmittel erwähnt Alfred C. Chapmann[2]). Dasselbe bestand aus schwefelsaurer Thonerde, Natriumnitrat, schwefligsaurem Natrium, Chlornatrium nebst etwas Chloralhydrat und Benzoesäure. Eine ähnliche Mischung wird von französischen Kaufleuten gebraucht.

Die Chemische Fabrik vorm. E. Schering zu Berlin hat sich ein Verfahren zum *Conserviren von Fleisch* patentiren lassen, welches darin besteht, dass man in einem geschlossenen Raume gasförmigen Formaldehyd auf Fleisch einwirken lässt und nach vollendeter Sterilisation den Raum mit keimfreier Luft ventilirt. Das Verfahren soll das Aussehen, den Geschmack und den Nährwerth des Fleisches keineswegs beeinflussen.

Die Conservirungsmittel Zanzibar-Carbon und Freeze-Em, von Amerika aus zur Conservirung von Fleisch und Fleischwaaren in den Handel gebracht, sind durch E. Polenske[3]) untersucht worden.

Zanzibar-Carbon, ein schwarzbraunes, salzig und schwach süsslich schmeckendes und in Wasser mit tiefbrauner Farbe lösliches Pulver, das angeblich den Farbstoff aus dem Gummi einer (ungenannten) Baumspecies enthalten soll; der Geruch erinnert an Rauch. Die Untersuchung ergab annähernd 75 % gewöhnliches Kochsalz, 25 % Bismarckbraun (Vesuvin), schwach mit ätherischen Oelen (anscheinlich Fenchel- und Lavendelöl) parfümirt.

Freeze-Em, ein hellrosa gefärbtes, schwach parfümirtes und in Wasser mit alkalischer Reaction lösliches Pulver, bestand aus wasserfreiem Natriumsulfit mit 15,6 % Natriumsulfat, ferner Spuren von Natriumchlorid und -carbonat und einem rothen Farbstoff, der mit Tropäolin 00 als gleichartig erschien. Kleinere Fleischstücke sollen mit dem Pulver eingerieben, grössere mit einer Lösung ($^1/_2$ Pfd. Pulver in 1 Eimer Wasser) gewaschen werden, wodurch das Fleisch 1 bis 3 Wochen lang frisch erhalten bleibe; die Wirkung des Pulvers soll derjenigen der Kälte gleichkommen, wie auch der Name besagt.

Albo-Carnit. Dieses zum Preise von 3,50 Mk. pro Flasche von einer Charlottenburger Fabrik in den Handel gebrachte Conservirungsmittel mit der Etiketten-Inschrift: „Albo-Carnit“ (weisser Fleischsaft). Unschädlichstes Mittel zur Verhütung des Grauwerdens der Wurst. Ohne Farbstoff. Polizeilich erlaubt“, stellte eine farblose Lösung von 12,83 g Kochsalz und 12,25 g Borsäure in 725 cc Wasser dar. Da nach der Gebrauchsanweisung auf 1 Pfd. Fleisch 1 g der Flüssigkeit genommen werden sollte, war von

1) Arch. f. Hyg. 1899, 155. 2) Durch Chem.-Ztg. 1898, S. 976.
3) Arb. a. dem Kaiserl. Gesundheitsamt XV. 1899, 2. 365.



einer conservirenden Wirkung natürlich keine Rede. Dem Preise von 3,50 Mk. gegenüber stellen sich die Herstellungskosten auf höchstens 20 Pfg.[1]).

Nährpräparate.

Einen Vortrag über diätetische Nahrungsmittel der Neuzeit hielt H. Bremer[2]). Die chemische Industrie ist seit einer Reihe von Jahren bemüht, Nährpräparate herzustellen, die dem Organismus einen Theil der Arbeitsleistung abnehmen sollen, indem sie ihm Nahrungsstoffe zuführt, die schon theilweise oder ganz künstlich verdaut oder von schwerverdaulichen Substanzen befreit sind. Von der Ansicht ausgehend, dass alles Eiweiss zunächst in Pepton verwandelt werden müsse, entstanden so die verschiedenen Peptonpräparate, wie Wittes, Mercks und Denayers Pepton. Die sogen. Peptone von Kemmerich und Liebig führen ihren Namen mit Unrecht, da sie fast ganz aus Albumosen bestehen. Nach den Arbeiten von Voit und anderer Physiologen vermögen indessen die Peptone den Eiweissverlust nicht zu verhindern, während die Albumosen mit Eiweiss gleichwerthig sind. Die Somatose ist ebenfalls ein Albumosenpräparat, das indessen unangenehme Nebenwirkungen besitzt. Als Ausgangsmaterial für die in letzter Zeit hergestellten löslichen Eiweisspräparate dient fast ausschliesslich das Caseïn, das mit Alkalien leicht lösliche Verbindungen giebt: solche Präparate sind: Eukasin = Caseïnammonium; Nutrose = Caseïnnatrium; Sanose, eine Caseïn-Albumosenmischung; Sanatogen, durch glycerinphosphorsaures Natrium löslich gemachtes Caseïn; Eulactol, eine Mischung aus Milch, Kohlenhydraten und Pflanzeneiweiss; Plasmon, ebenfalls Caseïnnatrium. Die Mutase sowie der Nährstoff Heyden werden wahrscheinlich aus Leguminoseneiweiss bezw. aus Eigelb hergestellt. Aus unlöslichem Eiweiss bestehen Aleuronat und Tropon. Weiter hierherzuzählen sind die Fleischsäfte, wie Valentins meat juice mit 2—4 % Eiweiss, der Fleischsaft Puro mit 33 % Eiweiss und der Fleischsaft Carno, der im Eiweissgehalt in der Mitte zwischen den beiden vorgenannten steht. Sie werden alle aus Blut unter Fleischzusatz gewonnen. Durch ihre anregende Wirkung zeichnen sich die Fleischextracte aus. Der sogen. Beaftea ist dünne Fleischbrühe. Bovril ist ein Fleischextract mit Zusatz von Fleischmehl, Toril ein solches mit löslich gemachtem Fleischeiweiss, beide sind hauptsächlich durch ihren enormen Preis ausgezeichnet. Die Leube-Rosenthal'sche Fleischsolution stellt mit Salzsäure behandeltes Fleisch dar. Es folgen die Blutpräparate: Haemogallol, Haemol, Albumin Dahmen und Niels R. Finsens Haematin-Albumin scheinen reine Bluteiweissstoffe zu sein. Da alle diese Producte infolge einseitiger Eiweissernährung leicht Appetitmangel erzeugen, stellt man Krankennährmittel auch aus Kohlenhydraten her, wie

1) Ber. d. chem. Untersuchungsamtes der Stadt Dresden 1898.
2) Naturforschervers. zu München 1899.

die sogen. präparirten Mehle, Hafer- Reis- und Gerstenmehl von Knorr u. a., das Leguminosenmehl von Hartenstein und Nutrol. Hierher zählen weiter Malzextract, Honig und Kraftbier. Von Fettpräparaten ist nur das Lipanin zu nennen, ein Fettgemisch mit 6 % freier Oelsäure, dass ein Ersatzmittel für Leberthran bilden soll. Ein Universalnahrungsmittel soll die Alkarnose sein, die Eiweiss, Kohlenhydrate, Nährsalze und Fleischextract enthält. Ueber die chemische Zusammensetzung der hauptsächlichsten Eiweisspräparate machte der Vortragende folgende Mittheilungen: Aleuronat enthält 12,46 % Stickstoff, Aleuronatpuder 12,1 %. Tropon enthält 13,8 %, entsprechend 86,3 % Eiweiss, es besteht aus Fleisch- und Pflanzeneiweiss, wenig Stärke, Cellulose und Salzen. Eucasin enthält 13,2 % Stickstoff, es scheint bei längerer Aufbewahrung seine Löslichkeit immer mehr zu verlieren. Die Sanose mit 12,4 % Stickstoff enthält 58,3 % wasserlösliche Substanz. Die Mutase mit 8,3 % Stickstoff löste sich zu 48,7 %, Nährstoff Heyden mit 12,7 % Stickstoff zu 68 %. Völlig löslich sind Nutrose und Sanatogen mit 12,3 % Stickstoff. Die Peptone von Liebig, Kemmerich und Koch besitzen 10—12 % Stickstoff, ihre Eiweisssubstanz besteht hauptsächlich aus Albumosen. Der Stickstoffgehalt der im Handel befindlichen Fleischsäfte ist sehr verschieden, ihr Eiweissgehalt entspricht nie den meist sehr hohen Preisen. Der Schwefelgehalt beträgt bei Aleuronat 0,89 %, Eucasin 0,77 %, Mutase 0,58 %, Nutrose 0,69 %, Haemalbumin Dahmen 0,71 %, Haemogallol 0,55 %, Pepton Liebig-Kemmerich 0,68 %, Liebigs Fleischextract 0,475 %, Tropon 1,05 %, Sanose 0,66 %, Nährstoff Heyden 1,47 %, Sanatogen 0,81 %, Haemol 0,5 %, Mictose 0,98 %.

Ueber Bacterien in Butter, Nutrose, Eucasin, Kalk-Caseïn und Plasmon oder Caseon; von Neissenfeld[1]). Verf. hat im Bonner hygienischen Institut die Marktbutter Bonns und Butterproben aus den Molkereien Rheinlands einer Untersuchung auf lebende Tuberkelbacillen unterworfen. Von 32 Proben verursachten 3 echte Tuberkulose, 7 sogenannte Pseudo-Tuberkulose, 22 keine Tuberkulose. Der Bakteriengehalt der Milchpräparate wurde in folgender Weise festgestellt. 1 g des Präparates wurde in 100 cc sterilen Wassers unter Zusatz von einigen Tropfen einer 2 %igen Sodalösung gelöst. Sobald sich die Substanz nicht löste, wurde eine Stunde gewartet und dann 1 cc in Gelatine oder Agar-Agar gebracht, ausserdem wurden 1—2 Tropfen mit 10 cc Bouillon vermischt und zuletzt noch 1 Tropfen auf einer Gelatineplatte mit dem Platinpinsel vertheilt (3 fache Verdünnung). Den grössten Bacteriengehalt zeigte das Präparat Plasmon oder Caseon, einen enormen Gehalt auch das Kalk-Caseïn, so dass sie, wenn sie als Nahrungsmittel verwandt werden sollen, nicht als indifferente Stoffe angesehen werden können.

Darstellung löslicher, eiweisshaltiger Nährmittel. Durch Behandlung von Fleisch, Fleisch- oder Fischmehl unter Druck bei 130° bis 140° C. mit Zusatz von schwach basischen Reagentien, wie Magnesiumcarbonat, -hydrat oder -oxyd, erhält man nach einem Patent der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation[2]) ein eiweisshaltiges, lösliches Product, welches ohne weitere Rei-

1) Berl. klin. Wchschr. 1899, S. 1053. 2) Chem. Ztg. 1899, 275.

nigung als Nahrungsmittel dienen kann. Während starke Basen zu peptonreichen Substanzen führen, besteht dieses aus einem Gemenge von Albumosen. 2,5 kg entfettetes Fleischmehl werden mit 50 l Wasser und 0,25 kg basischem Magnesiumcarbonat im geschlossenen Gefässe 10 bis 12 Stunden erhitzt, die Lösung filtrirt, neutralisirt und zur Trockne verdampft. Man erhält ein schwach gefärbtes Pulver, das sich leicht in Wasser löst.

Darstellung eines wohlschmeckenden und löslichen eiweisshaltigen Fleischextractes. Bei der üblichen Bereitung von Fleischextract geht das Eiweiss mehr oder weniger verloren, indem es theils durch die Säuren bezw. sauren Salze des Fleischextractes niedergeschlagen, theils durch die Salze des Fleischextractes ausgesalzen wird oder bei höherer Temperatur coagulirt. Eine nachträgliche Mischung mit Eiweiss ist ausgeschlossen, weil das Eiweiss gleichfalls durch die in dem Fleischextracte enthaltenen Säuren und sauren Salze niedergeschlagen werden würde. Letzteres kann nur dadurch vermieden werden, dass man das Extract vor dem Vermischen mit löslichem Eiweiss mit Natriumcarbonat neutralisirt. Das Präparat wird in einer Kohlensäure-Atmosphäre getrocknet. Es löst sich dann sowohl in kaltem als auch heissem Wasser zu einer weissen, milchigen Flüssigkeit, die Geruch und Geschmack des Fleischextractes hat, sofern das zum Mischen verwendete Eiweiss geschmacklos war. Der Geschmack fehlt dem Extract nach dem Neutralisiren, kehrt aber nach dem Mischen mit Eiweiss in seiner ursprünglichen Stärke wieder. Franz. Pat. 285536. O. Siebold[1]).

Alcarnose; von Freudenberg[2]). Die von Hiller empfohlene Alcarnose wird neuerdings vom Verf. sehr gelobt. Die Alcarnose ist bekanntlich ein Nahrungsmittel, das die in ihr befindlichen Substanzen bereits in völlig verdauter resp. leicht resorbirbarer Form enthält. F. hat dieselbe mit Erfolg bei Frauenleiden angewandt, besonders bei Darmoperationen aller Art, wo die Bildung von Koth als Darmrückstand möglichst vermieden werden muss. Auch bei Chlorose, Anämie etc., wo die Verdauungsthätigkeit hochgradig gestört und die Gesammternährung des Organismus sich dadurch sehr erheblich beeinträchtigt zeigt, erzielte er mit der Verabreichung von Alcarnose sehr gute Erfolge.

Ueber eine wesentliche Verbesserung der Alcarnose berichtet A. Hiller[3]). So günstig bisher auch die Erfolge der Alcarnosedarreichung waren, so traten doch im Verlaufe der Beobachtungen zwei Uebelstände hervor, deren Beseitigung wünschenswerth erschien. Der erste Uebelstand betraf den Einschluss des extractförmigen Nährstoff-Präparates in Gelatinekapseln, wodurch der Geschmack des Präparates in wässeriger Lösung einen faden Beigeschmack erhielt. Der zweite Punkt war das Fehlen des Fettes in dem

1) Chem.-Ztg. 1899, S. 836. 2) Frauenarzt 1899, No. 3.
3) Allgem. med. Zentr.-Ztg. 1899, No. 93.



Nährstoffgemisch. Letzteres war bei der ursprünglichen Herstellung aus dem Grunde weggelassen worden, weil es nicht gelang, in dem extractförmigen Präparat das Fett vor dem Ranzigwerden zu schützen. Beide Uebelstände sind nun durch die unablässig fortgesetzten Versuche beseitigt worden. Erstens gelang es, das Präparat in vollkommen trockenem Zustande von unbegrenzter Haltbarkeit herzustellen und demnach die Gelatine entbehrlich zu machen. Zweitens wurde es möglich, auch das Fett durch ein eigenthümliches Verfahren in fein emulgirtem Zustande dem pulverförmigen Präparat haltbar einzuverleiben. Die auf diese Weise gewonnene verbesserte Alcarnose stellt ein crèmefarbig gelbes Pulver dar, welches einen sehr angenehmen, milden und schwach süsslichen Geschmack besitzt, ohne irgend welchen unangenehmen Beigeschmack. Die Alcarnose ist leicht löslich, besonders in lauwarmen Flüssigkeiten, und wird am besten Esslöffelweise, im Verhältniss von 1 zu 5 bis 1 zu 10, dem Lösungsmittel zugesetzt. Die Zusammensetzung des Präparates ist jetzt folgende: Verdautes Eiweiss (Albumosen) 23,6 %, verdaute Amylaceen (Maltose, Dextrin, Dextrose) 55,3 %, fein emulgirtes Fett, einschliesslich Emulsionsmittel 17,7 %, lösliche Nährsalze 3,4 %.

Carno ist nach der Analyse von Fresenius eine syrupdicke Flüssigkeit von dunkelbraunrother Farbe. Mit kaltem Wasser lässt sie sich zu einer lebhaft rothen opalisirenden Flüssigkeit verdünnen. Der Geschmack ist bouillonartig. In 100 Gewichtstheilen sind enthalten: Wasser 56,74, Mineralstoffe 19,93, Ammoniak 0,28. Organische Substanzen: Fett 0,29, Eiweisskörper 10,84, (enthaltend Stickstoff 1,734), sonstige organische Substanzen (Fleischbasen etc.) 11,92 (enthaltend Stickstoff 1,534). Die Einzelbestimmung der Mineralstoffe lieferte folgende Ergebnisse: Kieselsäure 0,0206, Eisenoxyd und Thonerde 0,0211, Kalk 0,0305. Magnesia 0,0917, Kali 2,2998, Natron 8,9085, Chlor 9,7721, Phosphorsäure 1,5812, Schwefelsäure 0,7366. Der Fleischsaft „Carno“ ist als ein Präparat zu bezeichnen, dessen organische Bestandtheile im wesentlichen Stickstoffverbindungen sind. Dieselben sind nicht nur die im wesentlichen anregend wirkenden Fleischbasen, sondern bestehen etwa zur Hälfte aus wirklichen Eiweisskörpern, die in einer leicht und vollständig resorbirbaren Form vorliegen. In den Therap. Monatsheften sagt Liebreich von dem Präparat, dass es die anregenden Eigenschaften des Fleischextractes mit einem guten Nährwerth verbindet[1]).

Caseon-Plasmon. Ein neues Eiweiss-Nährmittel ist das Caseon, dessen Namen von der Caseon-Gesellschaft in Plasmon umgewandelt wurde. Es kommt nach M. Wintgen[2]) als hellgelbes, grobkörnig griesartiges oder fein vermahlenes Pulver in den Verkehr. Es ist geruchlos und besitzt einen schwach an süsse Milch erinnernden Geschmack. Mit kaltem Wasser übergossen,

1) Apoth.-Ztg. 1899, 141. 2) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 761.



quillt es gallertartig auf und giebt auf Zusatz von heissem Wasser eine trübe milchartige Flüssigkeit. Es kann infolge dieser Eigenschaften als Zusatz zu dünnflüssigen Suppen, Kaffee, Thee, Cacao gegeben werden, ohne den Geschmack der betreffenden Speisen zu verändern. Das Caseon wird aus der Magermilch gewonnen. Die frisch gefällten Eiweissstoffe werden mit kleinen Mengen Alkalicarbonat gemischt und in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet (Etwa in der Milch vorhandene Tuberkelbacillen werden durch Erhitzen auf 70° abgetödtet). Die chemische Zusammensetzung des trocknen Pulvers ist folgende: Stickstoff 12,39, Stickstoffsubstanz 78,94 (N × 6,37), Fett 4,29, Milchzucker 4,70, Asche 7,79. Das Caseon ist demnach ein werthvolles eiweissreiches Präparat, das ausser dem hohen Eiweissgehalt die anderen werthvollen Bestandtheile der Milch enthält.

Eulactol. (Kraftmilchpulver) von Riegel, in den Handel gebracht von den „Rheinischen Nährmittelwerken", ist ein gelblich weisses Pulver, das als Nährpräparat insbesondere auch zu Suppen u. s. w. Verwendung finden soll. Nach einer Analyse von Aufrecht enthält es: Wasser 6,39 %, Stickstoffsubstanz 28,46 %, Fett 14,28 %, Kohlehydrate (Milchzucker) 46,35 %, Mineralstoffe 4,27 %, davon Phosphorsäure 0,573 %, Kalk 0,316 %, Eisenoxyd 0,062 %.

Glutin-Calciumphosphat als Nährmittel. Als leicht verdauliches und billiges Proteïn-Nährpräparat empfiehlt Gawalowski[1]) ein Gemenge von Knochenglutin und Calciumphosphat, welches auf folgende Weise dargestellt wird:

Die ausgekochten Suppenknochen werden in grosse Stücke zerhackt, mit Aether entfettet und an der Luft oder in Ventilatorkästen von den Aetherresten (kalt) befreit. Hierauf gelangen sie in gläserne Extractoren, wo sie fractionirt mit chemisch reiner concentr. Salzsäure behandelt werden, bis die Kalkmasse in Lösung geht und die rein weisse aufgequollene Glutinsubstanz zurückbleibt. Diese wird in einer Centrifuge mit Porzellantrommel ausgeschleudert und direct in der Trommel mit einer sehr schwachen Lösung von chemisch reinem Natriumcarbonat in Wasser so lange gewaschen, bis das Ablaufwasser nur noch schwach sauer reagirt, dann mit Alkohol in Form eines feinen, in die Trommel gebrachten Sprühregens nachgedeckt und kalt getrocknet. Das derart gewonnene Knochenglutin stellt eine gelblich-hornartige globulöse Masse dar und ist in wohlverschlossenen Gefässen haltbar. Die salzsäure Lösung wird filtrirt und mit einer aus gebranntem Marmor hergestellten Kalkmilch neutralisirt, das ausgeschiedene hydratische Calciumphosphat von Chlorcalcium durch Auswaschen befreit und ebenfalls an der Luft getrocknet. Das resultirende, rein weisse, pulverige Produkt ist fast reines Tricalciumphosphat. Das Calciumphosphat und Glutin werden nun jedes für sich gemahlen und dann beide innig gemengt, so dass ein Glutinkalkphosphat erzielt wird, welches beide Knochennährstoffe in leicht assimilirbarer Form und in demselben Mengenverhältniss wie in den Knochen selbst enthält und etwa aus 70 % Calciumphosphat, 16 % Glutin und 14 % Feuchtigkeit besteht. Im Bedarfsfalle können auch die genannten Präparate gesondert, oder in anderen vom Arzte zu verordnenden Mengenverhältnissen abgegeben werden.

---

1) Pharm. Post. 1899, No. 16.

Ueber Mutase. Die Mutase, ein eiweissreiches Nährpräparat der chemischen Fabriken vormals Weiler-Ter Meer in Uerdingen ist vegetabilischen Ursprungs. Sie wird aus Nährpflanzen (Gemüsen und Leguminosen) gewonnen. Die Darstellung erfolgt ohne chemische Verarbeitung des Rohstoffs; Cellulose und Stärke werden bis auf Spuren ausgeschieden. Die Mutase ist ein gelbliches, würzig riechendes, ziemlich indifferent schmeckendes Pulver, schwach hygroskopisch, in kaltem Wasser theilweise löslich und hält sich beim Aufbewahren monatelang. Ihre Zusammensetzung ist folgende: Wasser 9,58 %, Eiweiss 58,27 %, in Aether lösl. Stoffe 0,62 %, N-freie Extractivstoffe 9,65 %, Salze 9,65 %, P_2O_5 2,49 %, CaO 0,81 %, Fe_2O_3 0,36 %. Von den Eiweissstoffen ist ca. die Hälfte in kaltem Wasser löslich; vom löslichen Eiweiss wird ein kleiner Theil durch die Hitze coagulirt, der grössere Theil bleibt gelöst und giebt Albumosereactionen. Nach Ausnutzungsversuchen werden von den Stickstoffsubstanzen der Mutase im Mittel 80 % resorbirt[1]).

Pepton Cornelis ist ein von der Firma Schülke & Mayr in Hamburg-Uhlenhorst in den Handel gebrachtes Fleischpepton in trockenem Zustande. Es löst sich leicht in Bouillon und Suppen, denen es keinerlei besonderen Geschmack verleiht, und kann auch in Wasser, Milch oder Champagner, Malaga u. s. w. genommen werden. Das Chemische Laboratorium Fresenius in Wiesbaden stellte in 100 Gewichtstheilen des Pepton Cornelis fest: Wasser 5,47, Mineralstoffe 10,39, Organische Substanzen 84,14, darin Fett 0,24, Gesammtstickstoff 13,15 entsprechend Stickstoffsubstanz (Stickstoff $\times$ 6,25) 82,42, in organischer Substanz vorhandener Schwefel 0,61. Aus der Polarisation der wässrigen Lösung berechnet sich das specifische Drehungsvermögen zu 46,60°. Unter der Annahme, dass die drehende Substanz Fibrinpepton mit 63,5° specifischem Drehungsvermögen sei, würde sich hieraus berechnen Pepton 73,39 % [2]).

Soson, ein aus Fleisch bereitetes neues Eiweisspräparat, stellt nach Neumann[3]) ein grauweissliches, äusserst feines, wenig voluminöses, in Wasser unlösliches Pulver dar, welches von der Eiweiss- und Fleischextract-Compagnie Altona-Hamburg in den Handel gebracht wird. In trockenem Zustande ist es absolut geruchlos, ebenso ist ein specifischer Geschmack bei Aufnahme von kleinen Mengen nicht zu bemerken. Mit consistenteren Vehikeln, wie Suppen, Chocolade u. s. w. lässt es sich leicht vermischen. Die chemische Analyse ergab einen Gehalt von 14,71 % Stickstoff, 3,3 % Wasser und 0,85 % Asche. Multiplicirt man 14,71 mit dem üblichen Factor 6,25, so ergiebt der gefundene Stickstoff einen Eiweissgehalt von 92,5 %. Dieses Eiweiss soll an Assimilirbarkeit dem Fleischeiweiss gleichkommen. Das Soson soll als leicht verdauliches diätetisches Mittel Anwendung finden.

---

1) Centr.-Bl. f. inn. Med. 20, 601. 2) Pharm. Ztg. 1899.
3) Münch. Med. Wschr. 1899, 40.

Ueber Tropon-Sano und Tropon-Kindernahrung theilen Aufrecht und Sternberg[1]) Folgendes mit. Die dem Tropon anhaftenden Uebelstände, Unlöslichkeit und Mangel an Kohlenhydraten, sind in diesen Präparaten beseitigt durch Beimengung von „Sano", eines in der Hitze leicht dextrinirten Gerstenmehles, in welchem die Stärke zum grössten Theil in Dextrin, bezw. Traubenzucker umgewandelt ist. Tropon-Sano enthält 25 %, die Kindernahrung 18 %, Tropon. Die Analyse ergab:

	Fette	Stickstoff-substanz	Mineralstoffe	P_2O_5	Rohfaser	Wasser	Kohlen-hydrate
Tropon Sano .	0,855	29,89	1,55	0,698	0,7	10,2	57,305
Kindernahrung	0,91	24,5	1,40	0,705	0,83	10,73	61,625

Stoffwechselversuche bestätigen die Bekömmlichkeit und gute Ausnutzung der Präparate.

Ueber Tropon; von H. Lichtenfelt[2]). Im Durchschnitt von 468 Analysen, die Verf. entweder selbst ausführte oder unter seiner Aufsicht anfertigen liess, ergaben sich für das Tropon folgende Werthe: 90,57 % Stickstoffsubstanzen, 8,41 % Wasser, 0,87 % Asche und 0,15 % Fett. Der Cellulosegehalt beträgt bei den neueren Präparaten im ungünstigsten Falle nur 0,01 bis 0,03 %, er kann also praktisch nahezu vernachlässigt werden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Animalisches Tropon.		Vegetabilisches Tropon.	
C	51,498,	C	50,232,
H	7,862,	H	7,107,
S	0,788,	S	0,538,
N	16,028,	N	16,379,
O	23,184,	O	23,004,
Asche	0,64.	Asche	2,74.

Herstellung von Nährpräparaten aus Hefe. Die Hefe wird mehrere Male mit Wasser gewaschen, welches leicht mit Essigsäure angesäuert ist. Nach dem Trocknen der gewaschenen Hefe werden 800 Theile Wasser und 2 Theile Weinsäure auf je 100 Theile trockener Hefe zugesetzt. Die Mischung erwärmt man und hält sie ca. 12—15 Stunden auf einer Temperatur von 45—50° C., worauf auf etwa 60—75° gesteigert wird. Nach dem Abkühlen wird filtrirt und das Filtrat langsam bis zur Sirupdicke oder breiigen Consistenz eingedampft. Das eingedampfte Product kann gereinigt werden, indem man es einer oder mehreren Waschungen mit Alkohol oder einem ähnlichen Lösungsmittel unterwirft, den Rückstand in Wasser auflöst, filtrirt

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 333.
2) Berl. klin. Wochenschr. 1899, S. 918.

und verdampft. Die Extracte können auch als Würzen benutzt werden. Engl. Pat. 17278. J. Peeters, Schaerbeck [1]).

Bios, Eurostose und Carnos sind nach A. Eichengrün [2]) Hefepräparate. Das erstere Präparat ist belgischen Ursprungs und ist durch künstliche Verdauung der Hefe nach einem Patent von Goodfellow erhalten. Es enthält die Eiweissstoffe in Form von Peptonen und Albumosen (Peptones végétales). Die gleiche Gesellschaft (Société anonyme „La Bios") bringt unter dem Namen Eurostose eine concentrirtere, dem Fleischextract ähnliche Form des Bios in den Handel. Das zweite Product, Carnos, entstammt der englischen Brauerei Bass. Es wird nach einem Patent von Overbeck durch Digestion der durch Kochen gesprengten Hefezellen mit Malzkeimen erhalten und besitzt ebenso wie Bios, jedoch weniger ausgesprochen, einen fleischextractähnlichen Geschmack.

Ein Nährpräparat aus Hefe und Fett stellt K. Kleinschmidt jr., Hannover, her, indem er Hefe mit Fett und Kochsalz schmilzt und hierauf die Mischung einer Temperatur von 150° und darüber aussetzt. D. R. P. 105573 [3]).

Conserven und Conservirungsmittel.

Ueber Conserven aus getrocknetem Sauerkraut äusserte sich J. S. Kolbossenko [4]). Ungetrocknetes Sauerkraut hat die Zusammensetzung: Wasser 91,709, lösliche Glukose 0,941, Eiweiss 1,445, Stärke 1,100, anorganische Stoffe 2,118, Cellulose 2,061, Fett 0,358. Die Säure (als Milchsäure ber.) beträgt je nach dem Grade der Säuerung 1,431—6,26 %. Versuche, aus dem Sauerkohl auf einfache Weise durch mehr oder weniger Hitze im Brotbackofen Conserven herzustellen, schlugen fehl, da beim Trocknen durch Einwirkung von Bacterien ein ungeniessbares Product erzielt wird, das ausserdem sehr hygroskopisch ist. Die Herstellung geniessbarer Conserven gelingt nur auf fabrikmässigem Wege unter Beobachtung aller antiseptischen Bedingungen.

Untersuchungen über das Einsäuern von Früchten und Gemüsen; von Rud. Aderhold [5]).

Ueber Apfelgelée veröffentlichte Loock [6]) eine grössere Abhandlung, der folgendes entnommen sei. Die Fabrikation von reinem Apfelkraut aus frischem Obst ist heute völlig in den Hintergrund getreten. Im Handel befinden sich folgende Fabrikate: 1. Extracte aus Aepfeln ohne jede Beimengung unter der Bezeichnung Apfelgelée oder Apfelkraut. 2. Extracte aus Aepfeln und Birnen unter der Bezeichnung Obstkraut. 3. Extracte aus

---

1) Chem.-Ztg. 1899, S. 1047. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1151. 3) Chem. Ztg. 1899, S. 1032. 4) Wojenno medicin. Journ. 1898, 76, S. 1317; d. Chem. Rep. 1898, S. 313. 5) Landw. Jahrbücher, 1899, Heft 1; Apoth.-Ztg. 1899, No. 48. 6) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, S. 359; Apoth.-Ztg. 1899, No. 91.

Aepfeln, mit Rübenzucker versüsst, als versüsstes Apfelgelée oder Apfelkraut, 4. Extracte aus amerikanischen Apfelabfällen und Stärkesirup unter der Bezeichnung „versüsstes Apfelgelée“, ev. mit Angabe der Bestandtheile oder unter irgend einem Phantasienamen als „Apollo“, „Paradies“-, „Olympia-“ etc. Gelée. 5. Gemenge von vorwiegend Kapillärsirup, geringem oder gar keinem Gehalt an Apfelsaft, unter der Bezeichnung „Kunstgelée“ oder „Gelée“. Die geléeartige Beschaffenheit ist durch Agar-Agar, Gelatine und dergl. bewirkt, der Obstgeruch durch Apfeläther erzeugt, der säuerliche Geschmack durch Zusatz von Weinsteinsäure und die Färbung durch einen indifferenten Theerfarbstoff hervorgerufen. Mit dieser Aufstellung sind naturgemäss keineswegs sämmtliche im Handel befindlichen Gelées erschöpft. In neuerer Zeit wird auch der Saft sonstiger Obstsorten in der Geléefabrikation verarbeitet. Die von der amerikanischen Ringäpfelfabrikation übrig bleibenden Schalen und Kerngehäuse werden für die Herstellung billiger Gelées besonders gerne verwendet. Wenn diese auch bezw. ihrer äusseren Beschaffenheit, Geruch, Geschmack, Consistenz etc. von den aus frischem Obst gewonnenen Gelées nicht wesentlich verschieden sind, so zeigt die chemische Zusammensetzung derselben jedoch ganz erhebliche Abweichungen, wie folgende Untersuchungen des Verf. zeigen:

	Apfelkraut aus frischem Obst nach König		5 Gelées aus amerikanischen Apfelabfällen ohne jeden Zusatz
Fruchtzucker (Dextrose)	52,94	36,25	33,600 — 36,900
Rohrzucker	2,77		1,220 — 4,370
Aepfelsäure	2,26		2,077 — 2,546
Mineralstoffe	1,92		2,000 — 2,110
Phosphorsäure	0,16		0,120 — 0,176
Wasser	34,88		45,300 — 46,020
Nichtzucker	5,23		8,561 — 16,283
Polarisation 1:10 200 mm	—4,45		—1,3 — —3,080

Es ist also der Gehalt der aus Abfällen bereiteten Gelées an Zucker ganz erheblich geringer, an Wasser und Nichtzucker höher als bei den Gelées aus frischem Obst. Die Gelées aus amerikanischen Apfelabfällen werden nun gemeinhin mit Kapillärsirup in ausserordentlich verschiedenen Mengen versetzt. Infolge des hohen Gehalts dieses Sirups an Nichtzucker zeigen die aus demselben hergestellten Gelées eine erhebliche Reduction des Zuckergehaltes und eine Verminderung der Säure und der Aschenbestandtheile. Zur Ermittelung der Zusammensetzung der versüssten Apfelgelées benutzt Verf. schon seit Jahren die Bestimmung des Säuregehaltes und der Polarisation. Nimmt man als mittleren Säuregehalt der Extracte aus amerikanischen Abfällen 2,5 % an, so berechnet sich die Höhe des Obstsaftes wie folgt:

	I.	II.
Säure	1,407	1,005
	ca. 56 % Apfelsaft, ca. 44 % Stärkesirup.	ca. 40 % bezw. 60 %

Thatsächlich sind seitens des Fabrikanten zu I 58,33 % Gelée

und 41,66 % Stärkesirup, zu II 37 % Gelée bezw. 63 % Sirup genommen worden. Diese Berechnung wird ungenau bei Verwendung von Süssäpfeln, die weniger Säure — 1,675, 1,75, 1,876 % — haben. Das Drehungsvermögen des Stärkesirups des Handels zeigt nicht derartig erhebliche Abweichungen, dass es nicht möglich wäre, auch aus der Polarisation einen Rückschluss auf die Zusammensetzung von Gelées ziehen zu können, wie Verf. an einer Reihe von Fällen zeigt. Natürlich müssen sich die Angaben in einer gewissen Latitude bewegen.

Ueber die Beschaffenheit von Aepfelkraut (Aepfel-Gelée). Der „Verband Deutscher Geléefabrikanten" hat sich an den Justizminister in Berlin mit dem Ersuchen gewendet, gewisse Verschiedenheiten in der Rechtsprechung betr. Fragen der Herstellung und Bezeichnung von Aepfelkraut zu beseitigen. Daraufhin hat die Kgl. Techn. Deputation in Berlin sich in einem Gutachten geäussert, dass früher das „rheinische Aepfelkraut" allgemein so hergestellt worden sei, dass man Aepfel kochte, den Saft auspresste und für sich oder mit etwas Zucker eindickte. Neuerdings würden aber von einigen Fabrikanten die in Amerika bei Herstellung der Ringäpfel entstehenden Abfälle mit Stärkesirup bis zu 60 % verarbeitet und als „versüsste Aepfelgelée" verkauft. Diese Bezeichnung sei technisch unrichtig, da durch den Stärkesirup das Präparat nicht nur versüsst werde, sondern im Stärkesirup auch eine Menge nicht süssender Bestandtheile enthalten sei; ausserdem erwecke das Wort „Aepfelgelée" den Gedanken, ein aus frischen, reifen Früchten hergestelltes Product vor sich zu haben. Die getrockneten Theile zerschnittener Aepfel seien aber von frischen zu unterscheiden, da das Aroma sich beim Trocknen verändere. In Folge dessen ist an sämmtliche preussische Regierungspräsidenten die Ministerial-Verfügung ergangen, die Polizeibehörden auf diese Nachahmung aufmerksam zu machen und gegebenen Falls mit aller Strenge vorzugehen, wobei jedoch obiges Gutachten mit der Maassgabe zu beachten sei, dass zu der Auslegung, Aepfelgelée setze begrifflich ein aus frischen Aepfeln hergestelltes Präparat voraus, ein zwingender Grund nicht vorliege[1]).

P. Roeser[2]) hat chemische Untersuchungen über die *Wanderheuschreckenconserven*, welche in Algier als Volksnahrungsmittel dienen, angestellt. Man benutzt ausschliesslich Rumpf und Abdomen, indem man die Insekten nach Entfernung des Kopfes, der Beine und der Flügel in 50 %igem Salzwasser kocht und später trocknet. Das Gewicht der präparirten Heuschrecken beträgt 0,524 bis 0,695 g. Sie enthalten in 100 Th. 9,1—10,5 Wasser, 79—81 organische und 9,9—10,6 unorganische Materie. Von unorganischen Substanzen sind Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalk, Kali und Eisen nachgewiesen. Der Stickstoffgehalt beträgt 7—7,6 %, was gegenüber früheren Analysen des ganzen Thieres wenig ist, doch ist zu berücksichtigen, dass die chitinreichsten Theile bei der Präparation entfernt werden. In den consumirten Heuschrecken schwankt der Chitingehalt zwischen

1) Ztschr. f. öffentl. Chemie 1899, 37. 38.
2) Journ. de Pharm. T. X, S. 203.

5,4 und 7,9 %. Die Heuschrecken enthalten 12,2—16,6 % dunkelgelbes, stark riechendes, halbflüssiges, bei 24° völlig flüssiges, fast ganz verseifbares Fett, kein Cholesterin, aber eine weisse, bei 63,5° schmelzbare, wachsartige Substanz. In dem Fette wurden ausser Oelsäure, die den grössten Theil ausmacht, Stearin- und Palmitinsäure, auch Spuren einer flüchtigen Säure (vermuthlich Caprinsäure) gefunden. In wässerigen oder alkoholischen Extracten sind weder Glykose noch Harnsäure oder Harnstoff nachweisbar. Heuschreckeneier enthalten 72 % Wasser, 25 % organische und etwa 3 % unorganische Substanz. Das Fett der Eier scheint nicht mit dem des Körpers völlig identisch zu sein.

Ueber die Zusammensetzung von Rosinen. A. Bornträger[1]) hat 29 Rosinensorten aus Spanien, Italien, den jonischen Inseln, Palästina und Syrien untersucht. Nur die spanischen und italienischen Rosinen werden durch einfaches Trocknen der Beeren an der Sonne hergestellt, sie behalten daher auch den natürlichen Wachsanflug, bei den anderen werden die Trauben vor dem Trocknen zur Erleichterung des Austrocknens in siedende Aschenlauge getaucht. In Jerusalem werden die Trauben ausserdem mit Olivenöl begossen und dann an der Sonne getrocknet. Weiteres siehe im Original.

Elektrolytische Abscheidung von Zink und Zinn in Conserven etc.; von A. Hilger und L. Labande[2]). Um Zink elektrolytisch in Conserven etc. bestimmen zu können, zerstört man die organische Substanz nach Halenke[3]) mit Schwefelsäure und scheidet das Zink am zweckmässigsten aus alkalischer Zink-Phosphatlösung mit Strömen von 0,2 bis 0,3 Ampère bei etwa 4 Volt ab. Die Zinnabscheidung gelingt am schnellsten aus Ammoniumsulfostannatlösung. Nach Zerstörung der organischen Substanz wird das Zinn in der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag mit Schwefelammon behandelt und elektrolysirt.

Bestimmung des Zinks in Aepfelschnitten. Der nach dem Hefelmann'schen Verfahren üblichen Fällung des Zinks mit Schwefelammonium gegenüber verdient die Abscheidung mit Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung wegen des geringeren Zeitaufwandes den Vorzug. Hierbei wird aber, wie Brandl und Scherpe[4]) nachgewiesen haben, die in den Aepfeln reichlich enthaltene Phosphorsäure in essigsaurer Lösung durch Zinksalze zum Theil gefällt. Wie nun hierdurch der Zinkniederschlag eine Gewichtsvermehrung erfährt, so kann anderen Falles, wenn aus dem Auszuge der Kohle zunächst das Eisen abgeschieden wird, mit Ferriacetat und Ferriphosphat auch Zinkphosphat ausfallen. also ein Theil des Zinks der Bestimmung entzogen werden. Um nun die in diesem Verfahren enthaltene Fehlerquelle zu beseitigen, muss die Phosphorsäure entfernt werden, bevor die Abscheidung des Zinks und Eisens vorgenommen wird. Die Ausfällung der Phosphorsäure wurde daher in der folgenden Weise vorgenommen:

1) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- und Genussm. 1899, 257.
2) ebenda 795. 3) d. Bericht S. 563.
4) Arbtn. aus d. kais. Gesundheitsamt XV, 2.

Unter Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die in eine Porzellanschale übergeführte salpetersaure Lösung allmählich mit reinem Zinn sowie rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen versetzt und endlich bis fast zur Trockne verdampft. Die gesammte Phosphorsäure verbindet sich hierbei mit dem Zinn. Hierauf wurde der Rückstand mit heissem Wasser vollständig erschöpft und durch Schwefelwasserstoff aus der nöthigenfalls mit Salpetersäure angesäuerten klaren Lösung zunächst das Zinn gefällt. Aus dem durch Zugabe von Natriumacetat essigsauer gemachten Filtrat kann man nun entweder durch Kochen das Eisen als basisches Acetat, und hierauf durch Schwefelwasserstoff das Zink als Zinksulfid abscheiden, oder (was sich am meisten empfiehlt) man nimmt zunächst die Fällung mit Schwefelwasserstoff vor, löst, wenn der Sulfidniederschlag deutlich erkennbar Eisen enthält, nochmals in Königswasser und bewirkt in dieser Lösung die Trennung von Zink und Eisen durch Natriumacetat.

Nach weiteren Versuchen Brandl's kann es übrigens als erwiesen angesehen werden, dass überhaupt nach Einführung von Zinksalzen in den Magen, sofern dieselben nicht eine Schädigung der Schleimhaut durch Aetzung bedingen, grössere Mengen in das Blut nicht überzugehen vermögen, d. h. dass eine giftige Wirkung geringer Mengen Zink in physiologischem Sinne kaum anzunehmen ist.

In Bohnenconserven, die in Buttersäuregährung übergegangen waren, fand A. Lam[1]) 49 mg Zinnoxyd in 100 g fester Stoffe, daneben Spuren von Kupfer und Blei.

Für die Zulässigkeit von Conservirungsmitteln in der Nahrungsmittelfabrikation tritt R. Kayser[2]) mit grosser Entschiedenheit ein, indem er hervorhebt, dass bisher noch niemals ein Fall bekannt geworden sei, dass Gesundheitsschädigungen eingetreten sind durch Genuss von Nahrungsmitteln, welche conservirt waren mittelst Benzoësäure, Salicylsäure und Borsäurepräparaten. Für letztgenannte Präparate lieferten diesen Beweis vor nicht langer Zeit A. Liebreich und Keppler[3]). Verfasser weist auf die historische Anwendung des Hopfens, des Räucherprocesses, bei welchem sich Kreosot u. s. w. bildet, des Kalisalpeters und Chlornatriums als Conservirungsmittel hin und betont, dass diese Körper in gesundheitlicher Hinsicht doch auch nur so lange unschädlich genannt werden können, als sie in nicht grösseren Mengen dem Organismus zugeführt werden, wie sie die Conservirung der betreffenden Nahrungsmittel erfordert. Wenn man nun diese Präparate gesetzlich nicht beanstande, so sei es nicht recht erklärlich, warum neuere, in kleinen Mengen nachweislich unschädliche Conservirungsmittel in letzter Zeit von Seiten der Polizeibehörden mit so grosser Strenge verfolgt werden. Grade das Gegentheil sollte seiner Meinung nach der Fall sein.

Nachweis von Fluornatrium in Nahrungsmitteln. Nach Marpmann[4]) weist man das als Conservirungsmittel hin und wieder gebrauchte Fluornatrium dadurch nach, dass die Proben verascht und

---

1) Rev. intern. falsific. 1898, S. 151/155. 2) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, No. 20. 3) Pharm. Ztg. 1899, No. 11.
4) Centralbl. f. Bacteriol. etc 1899, 25. 304.



mit geschmolzenem Phosphorsalz in offener Glasröhre erhitzt werden; es entweicht Fluorwasserstoff, welcher durch die strohgelbe Färbung von Fernambukpapier nachgewiesen wird. Auf diese Weise wurde Fluor nachgewiesen in conservirtem Most, in frischem Most, in frischem Hackfleisch und in Wurst.

Ueber die *Anwendung von Formalin zum Conserviren von Lebensmitteln* hat A. S. Koslowski[1]) einen weiteren Beitrag geliefert. Frisches Fleisch lässt sich durch Formalindämpfe nicht conserviren, da es sich nur kurze Zeit fäulnissfrei hält und sich im Geschmack und Aussehen bald verändert. Gekochtes Fleisch, Eier, Fische, Kartoffeln können 6 Tage lang in einer sehr geringen Menge Formalin, 0,01 g in 1 Liter, aufbewahrt werden; in einer grösseren Menge trocknen sie ein. Eier werden knorpelig fest. Typhus- und Cholerabacillen werden auf Lebensmitteln durch sehr wenig Formalin, 0,01 g in 28 Liter, in 3 Stunden getödtet. Bouillon und Milch werden selbst durch bedeutende Mengen Formalin nicht geschützt, da dasselbe gegen Schimmel und Hefezellen nur schwach reagirt.

Nachweis von Formaldehyd in Nahrungsmitteln. Da Formaldehyd mit Eiweisskörpern unlösliche Verbindungen giebt und alle zum Nachweise desselben angewandten Reactionen auch durch andere Aldehyde hervorgerufen werden, empfiehlt F. Jean[2]) folgende sehr einfache Methode zum sicheren Nachweis des Formaldehyds:

100 cc der zu untersuchenden Substanz (z. B. Milch) werden mit 4 bis 5 Tropfen Schwefelsäure versetzt und zum Coaguliren der Eiweisssubstanzen auf 70° erhitzt, dann unter Zusatz von trocknem pulverförmigen Natriumsulfat destillirt. Die ersten 50 cc des Destillates geben bei Anwesenheit von Formaldehyd 1. eine rothe Färbung mit Fuchsin, dass durch schweflige Säure entfärbt war (bei Salzsäurezusatz tritt eine violette bis röthliche Färbung ein); 2. beim Schütteln mit Anilinwasser eine milchige Trübung; 3. mit Nessler's Reagens einen gelben Niederschlag, der roth bis braun wird; 4. mit salzsaurem Phenylhydrazin eine milchige Trübung, die auf Zusatz von Natriumnitroprussid und Natronlauge sich blau färbt. Durch diese Reactionen ist die Anwesenheit von Formaldehyd wahrscheinlich gemacht und wird zur Gewissheit, wenn die Flüssigkeit nach der Methode von Trillat mit Dimethylanilin Blaufärbung giebt.

Getreide, Mehl, Brod und Backwaaren.

Die chemischen Veränderungen des Roggens und Weizens beim Schimmeln und Auswachsen; von R. Scherpe[3]).

Untersuchungen über die Zusammensetzung der Eiweissstoffe der Getreidekörner und der Hülsenfrüchte; von E. Fleurent[4]).

Ueber einige Reactionen verschiedener Mehlarten. Wenn man 1 Th. Mehl genau 1 Stunde lang bei 11 bis 12° C. mit 5 Th. Wasser macerirt, so zeigen sich nach Beobachtung von A. van Bastelaer[5]) bei den einzelnen Mehlen gewisse charakteristische Unterschiede. Während Weizen, Reis, Spelz, Gerste und Hafer Macerate von ziemlich gleicher Viscosität geben, liefert Roggen

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 285. 2) Rev. chim. Ind. 1899, 10. 33; d. Chem. Ztg. 1899. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 550. 4) Annal. Science Agronom. 1898, 371; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 583. 5) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, VIII, 43.

eine weit zähere Flüssigkeit, und Leinsamenmehl und Buchweizen sogar einen so dicken Schleim, dass sich überhaupt nichts abfiltriren lässt. Um bei den letzteren Mehlen ein Macerat zu erhalten, muss man sie mit ihrem 10fachen Gewicht Wasser behandeln: Für die Macerate der Leguminosen ist ein starkes Schäumen beim Schütteln charakteristisch; auch sind dieselben meist röthlich gefärbt und laufen trübe durch das Filter. Auch das Maismacerat ist röthlich und trübe, ohne jedoch zu schäumen. Versetzt man die erhaltene Lösung mit einem grossen Ueberschuss an gesättigter wässeriger Pikrinsäurelösung, so bildet sich bei den meisten Mehlen ein reichlicher, flockiger Niederschlag, der sich schnell absetzt und in überschüssiger Pikrinsäure unlöslich ist, dagegen sowohl von Ammoniak, wie auch von Phosphorsäure aufgenommen wird. Eine Ausnahme bildet nur der Reis, der keinen Niederschlag liefert, so dass eine Verfälschung desselben mit anderen Mehlen am Auftreten eines Niederschlages leicht erkannt werden kann. Die Leguminosen unterscheiden sich von den Cerealien durch die überaus reichliche Menge der Fällung. Auch das Verhalten des Macerates gegen Alkohol vermag werthvolle Aufschlüsse zu geben. Während derselbe in den Flüssigkeiten von Reis, Gerste, Buchweizen und Leguminosen reichliche Niederschläge erzeugt, ruft er in den Maceraten der übrigen Mehle nur leichte Trübungen hervor. Besonders auffallend ist das Verhalten des Buchweizenauszuges, welcher mit Alkohol ein compactes Coagulum liefert. Die Fällungen der Leguminosen und des Leinsamens sind in Ammoniak löslich, im Gegensatz zu denjenigen von Gerste und Reis. Von dem Niederschlag der Gerste lässt sich derjenige des Reis durch die ausserordentlich langsame Abscheidung unterscheiden.

Zur Mehluntersuchung ist nach Hanausek[1]) in erster Linie die Farbe bei locker und glattgedrückter Oberfläche festzustellen. Dieselbe ist abhängig von der Abstammung, der Art und dem Grade der Zerkleinerung und von fremden Beimengungen. Dann ist der Griff und das Anfühlen zu erproben. Gutes Mehl lässt sich leicht zusammendrücken, ist locker, weich, ganz gleichmässig homogen. Zur Aschenbestimmung sind 10 g in Platintiegel zu verwenden. Ist das Mehl zu einem festen kohligen Klumpen zusammengesintert, so thut man gut, diesen sorgsam in einer Achatschale zu verreiben, eventuell mit ausgeglühtem Sand gemengt, weissbrennen zu lassen. Hieran schiesst sich die mikroskopische Untersuchung. Man hat hierbei das Augenmerk auf die anatomischen Elemente, auf die Stärke, die Kleienbestandtheile und auf die nicht dem Mehle angehörigen Gewebselemente zu richten. Die Verkleisterungsprobe hält Verfasser für werthvoll, empfiehlt, sie aber nicht, sondern legt den Hauptwerth auf Feststellung der Kleienbestandtheile durch die Verzuckerungsmethode und die

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1899, 963.

Schimper'sche Schaumprobe (Kochen mit Wasser). Auch sind, der Praxis entsprechend, Backversuche anzustellen.

Die Untersuchung der Handelsmehle; von Henry Kraemer[1]) Die Untersuchungen des Verf. erstrecken sich auf die Eintheilung der *Weizenmehle* des Handels und auf den qualitativen und quantitativen *Nachweis von Maismehl in Weizenmehl.*

Nachweis von Maisstärke im Weizenmehl. Baumann[2]) fand, dass 1,8 %ige Kalilauge auf Weizen- und Maisstärke verschieden einwirkt. Schüttelt man etwa 0,1 g Mehl in einem Reagensglase mit 10 cc genau 1,8 %iger Kalilauge gut durch, giebt nach genau 2 Minuten 4—5 Tropfen 25 %ige Salzsäure hinzu, wobei die Flüssigkeit alkalisch bleiben muss, und schüttelt nochmals gut durch, so ist die Weizenstärke vollständig verquollen, die Maisstärke nicht. Es lassen sich nach diesem Verfahren noch 1—2 % Maisstärke deutlich nachweisen. Roggenmehl verkleistert noch stärker als Weizenmehl.

Ueber die Verfälschung des Weizenmehles mit Roggen-, Buchweizen-, Reis-, Gerste-, Mais-, Bohnen- und Kartoffelmehl; von Balland[3]).

Ueber ein täuschendes Element beim Nachweis von Reis in Weizenmehl; von L. Vandin[4]). Verf. hat gefunden, dass die Stärkekörner des Taumellolchs denen des Reises sehr ähnlich sehen und dass man erst dann auf die Anwesenheit von Reis schliessen darf, wenn andere Gewebselemente des Taumellolchs nicht anwesend sind.

Zur Mehluntersuchung; von J. Hockauf[5]).

Die mikroskopische Untersuchung der Mehle; von Eug. Collin[6]).

Ueber die Erkennung der in den Nahrungs- und Futtermitteln vorkommenden Spelzen; von J. Formánek[7]).

Neues Verfahren zur schnellen Bestimmung von Stärke. Folgendes, von D. Crispo[8]) angegebene Verfahren beruht auf der Polarisation alkalischer Stärkelösungen. KOH löst Stärke vollkommen auf; die Lösung ist beständig; durch Thierkohle wird sie nicht mehr verändert als Zuckerlösung. Die Versuche führten den Verfasser zu dem Normalgewichte von 10,1732 für deutsche Saccharimeter. 3,391 g Mehl werden in einem Mörser mit wenig Wasser angerührt und hierauf in einen auf 200 cc geaichten Kolben übergefüllt. Nun werden 50 cc einer 6 %igen Kaliumhydratlösung unter Umschütteln hinzugefügt, der Kolben bis zu drei Viertel des Volumens mit Wasser aufgefüllt und während einer Stunde auf kochendem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmt. Nach dem Erkalten wird auf 200 cc aufge-

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, 650; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1899, 873. 2) Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- und Genussm. 1899, S. 27. 3) Journ. Pharm. Chim. 1899, 239. 286; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1899, 874. 4) Journ. Pharm. Chim. 1899, 431. 5) Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, 409.
6) Journ. Pharm. Chim. 1898, 97, 150, 200.
7) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1899, 833.
8) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, 42.

füllt und dann so oft filtrirt, bis man eine zur Polarisation hinreichend klare Lösung erhält. Das Resultat der polarimetrischen Untersuchung im 20 cm-Rohre, multiplicirt mit 6, giebt die wasserfreie Stärke in Procenten. Der Verfasser ist noch nicht in der Lage, anzugeben, ob es möglich sein werde, dieses neue Verfahren auch zur Bestimmung der Stärke in den Körnern zu verwenden. Es ist vorauszusehen, dass sich hier eine Fehlerquelle darbieten wird, welche auf der Einwirkung des Kaliumhydrats auf das Gluten und andere stickstoffhaltige Substanzen der Körner, deren Producte nach links drehen, beruht.

Einen *Apparat zur Ausführung der Backprobe der Mehle* hat H. Sollnik construirt und unter dem Namen *Artopton* in den Handel gebracht. Der Apparat liefert nach P. Süss[1]) recht brauchbare Resultate.

Zum Nachweis von Mutterkorn im Mehl schlägt Fr. Musset[2]) vor, sich 60 cc einer Mischung aus Chloroform und Alkohol (etwa 10:1) zu bedienen, die man bei der zur Zeit des Versuches herrschenden Zimmertemperatur auf das spec. Gew. 1,435 durch Verdünnung mit absolutem Alkohol bringt. Mit dieser Mischung schüttelt man 5 g Mehl, nimmt nach dem Absetzen das Schwimmende ab und bringt dieses auf ein Deckglas. Nach dem Trocknen wird es in Xylol mikroskopisch untersucht.

Zur Bestimmung des Cornutingehaltes wägt man eine 200 g trockenem Mehl entsprechende Menge ab und bringt sie mit einem Schälchen Ammoniak zwei Stunden lang unter eine Glasglocke. Nach dieser Zeit bringt man das Mehl schnell in eine Flasche, schüttelt mit 200 cc Aether, lässt einige Stunden stehen und percolirt mit Aether, bis 450 cc abgetropft sind. Die Percolate werden zweimal mit etwa 30 cc 0,5 %iger Salzsäure ausgeschüttelt, die vereinigten sauren Lösungen mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt, das ganze Verfahren wiederholt und endlich die alkalische vom Aether befreite wässerige Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Kaliumquecksilberjodid geprüft. Entsteht hierbei eine Trübung, so wird die Ausschüttelung des Aethers mit Salzsäure und die Ausschüttelung des letzteren mit Aether wiederholt. Bleibt die nun abgeschiedene wässerige Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Kaliumquecksilberjodid klar, so theilt man den Aether in zwei Hälften. Die eine wird verdampft und der Rückstand mit 5 Tropfen Schwefelsäure und Eisenchlorid auf Cornutin geprüft. Die andere Hälfte wird mit Salzsäure ausgeschüttelt, der Aether aus der sauren Flüssigkeit verjagt, auf 50 cc nach dem Filtriren aufgefüllt und mit 3 Tropfen Kaliumquecksilberjodid versetzt. Eine nur unbedeutende Trübung zeigt an, dass das Mehl weniger als 0,1 % Mutterkorn enthält. Bei grösseren Trübungen sind Vergleiche mit Lösungen von bekanntem Cornutingehalte anzustellen. — Auch Brot kann auf diese Weise untersucht werden.

Den Vorschlag von Möller, Getreide mit 3 % Mutterkorn im Handel zuzulassen, bezeichnet Verfasser nicht für richtig. Wenn die Schätzung Möllers, dass ein solches Getreide ein Mehl mit 10 % Mutterkorn liefern würde, richtig wäre, so würden bei einem Brotverbrauche von 1 kg pro Tag, wie er bei Arbeitern, Soldaten etc. vorkommt, täglich 75 g Mutterkorn consumirt, die unmöglich ohne Schädigung der Gesundheit vertragen werden könnten.

---

1) Pharm. Centralh. 1899, 375. 2) ebenda, 353.



Zum Nachweis von Sägespänen in Kleie empfiehlt Le Roy[1]) die Anwendung einer Lösung von 1 g Phloroglucin in 15 cc Alkohol, 15 cc Wasser und 10 cc sirupdicker Phosphorsäure. 2 cc der Lösung bringt man in eine kleine Porzellanschale, setzt eine kleine Messerspitze der fraglichen Kleie zu und erwärmt gelinde. Sägespäne werden roth gefärbt, während Kleietheile nur selten schwach roth gefärbt werden. Durch mikroskopische Prüfung der rothgefärbten Theilchen werden die Sägespäne sicher erkannt.

Gefärbte Erbsen. Erbsen werden häufig nach E. Spaeth[2]) stark gelb mit Theerfarbstoffen gefärbt vorgefunden. Zum Nachweis der unnatürlichen Färbung werden dieselben mit Alkohol und Aether geschüttelt, der Farbstoff dadurch gelöst und zum einfachen Nachweis desselben Wolle damit gefärbt.

Gefälschter Gries. Gries wird nach E. Spaeth[3]) durch Zusatz von Erbsen und Mais verfälscht, auch künstlich gefärbt, um demselben das Ansehen des im Preise höher stehenden, werthvolleren französischen Grieses, des sogenannten Hartgrieses zu geben.

Ueber gefärbte Hirse; von P. Süss[4]).

Tolokno ist nach Weljamowitsch[5]) ein dem „Herkules" und „Avena" ähnliches Präparat aus Hafergrütze. Es wird in Weissrussland viel genossen und in Hausindustrie von den Bauern dargestellt. Der Hafer wird in Säcke geschüttet, und einen Tag in einem Flusse geweicht, dann in einem heissen, von Kohle und Asche gesäuberten Backofen geschüttet. Die Temperatur ist niedriger als beim Brotbacken. Die Oefenthür wird mit Lehm verschmiert. Darin dämpft der Hafer einen Tag, wobei er stark aufquillt und sich bräunt. Dann wird er in offenem Ofen getrocknet, enthülst und fein gemahlen. Es ist ein graugelbes, feines Mehl von angenehmem Brotgeruche und süsslichem Geschmacke. Genossen wird es mit Milch als Brei bereitet. 1 Pud Hafer liefert $^1/_2$ Pud Tolokno. Der Preis ist sehr gering. Durch das Einweichen beginnt eine Keimung, die durch den heissen Dampf unterbrochen wird. Das Eiweiss wird peptonisirt, die Stärke gequollen und Diastase und Dextrin gebildet. Es ist ein wohlschmeckendes Nahrungsmittel.

Panirmehl, welches aus gemahlener Semmel zu bestehen schien und sich durch ein tief orangefarbiges Aussehen auszeichnete, fand P. Süss[6]) künstlich, und zwar durch einen Anilinfarbstoff gefärbt.

Ueber fadenziehendes Brot hat Juckenack[7]) eingehende Studien gemacht. Bekanntlich beruht die Krankheit des Brotes auf der Thätigkeit eines zu den Kartoffelpilzen gehörigen Kleinwesens, des Bacillus mesentericus Flügge, wodurch dasselbe schleimig, übelriechend und fadenziehend wird. Juckenack bestätigte die Anwesenheit dieses Bacillus im erkrankten Brote, ist aber der Ansicht, dass vereinzeltes Auftreten dieses Kartoffelpilzes die Krankheit nicht hervorruft, erst durch feuchte und dumpfe Lagerung des Mehles vermehren sich die Bacterien derart, dass schon nach mehreren Tagen in dem aus solchem Mehl gebackenen Brote der typische Charakter der Brotkrankheit hervortritt. Der Genuss des fadenziehenden Brotes ruft Krankheitserscheinungen bei Menschen und Thieren hervor, welche augenscheinlich auf Zer-

1) Chem. Ztg. 1899, Rep. 264. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 716. 3) ebenda 715. 4) Pharm Centralh. 1899, S. 721. 5) Chem. Ztg. 1899, Rep. 314. 6) Pharm. Centralh. 1899, 7) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, S. 786.

setzungsproducte des Klebers zurückzuführen sind. Zeigt sich diese Brotkrankheit im Bäckereibetriebe, so empfiehlt es sich, die einschlägigen Geschäftsräume. sowie die Geräthschaften und das verarbeitete Material eingehend zu besichtigen.

Fruchtsäfte.

Eine sehr ausführliche Arbeit über die Untersuchung von *Himbeersaft und anderen Fruchtsäften* wurde von E. Spaeth[1]) veröffentlicht. Dieselbe erstreckt sich besonders auf den Nachweis fremder Farbstoffe, zu welchem Zwecke Verf. einen Gang ausgearbeitet hat, bezüglich dessen auf die Originalarbeit verwiesen sei, da eine Wiedergabe des ganzen Ganges des beschränkten Raumes wegen nicht möglich ist.

Zur *Bestimmung von Salicylsäure im Himbeersaft* verfährt man nach E. Spaeth[2]) folgendermaassen: 50—100 cc dreifach verdünnter Himbeersaft werden nach dem Ansäuern mit einigen cc Schwefelsäure mit 75 cc reinem Aether zweimal ausgeschüttelt. Die vereinigten Aethermengen schüttelt man darauf zweimal mit durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser aus, zur Entfernung von Farbstoff, und destillirt dann langsam den Aether ab. Den Rückstand nimmt man mit reinem, möglichst wasserfreiem Aether auf, filtrirt durch ein kleines Filterchen in ein gewogenes Kölbchen, wäscht mit Aether nach und destillirt wieder den Aether ab. Durch vorsichtiges Einblasen von Luft werden die letzten Reste von Aether entfernt und es hinterbleibt etwa vorhandene Salicylsäure in schönen, kaum gefärbten Krystallen, welche man nach dem Trocknen über Schwefelsäure wägt.

Die Zulässigkeit von Salicylsäure als Conservirungsmittel für Fruchtsäfte behandelte Bein in einem längeren Vortrage auf der Jahresversammlung des Vereins Deutscher Fruchtsaftpresser. Den in der Fruchtsaftfabrikation herrschenden Verhältnissen Rechnung tragend, befürwortet er die fernere Zulässigkeit der Salicylirung bis zum Verhältniss von 1 g Salicylsäure auf 1 kg Rohsaft. In der Regel werden ja nur 0,2—0,5 g auf 1 kg in Anwendung gebracht. Bein schliesst sich demnach im Wesentlichen den Ansichten Hefelmann's an, doch wollte Letzterer bekanntlich die Höchstgrenze auf nur 0,025 % Salicylsäure festgesetzt wissen. Ein beschränkter Declarationszwang wurde von beiden Handelschemikern befürwortet[3]).

Betreffs Beurtheilung der Qualität der Limonadenessenzen des Handels empfiehlt Neumann-Wender[4]) folgende Bestimmungen vorzunehmen: 1. Alkoholgehalt, 2. Drehungsvermögen, 3. Volumzunahme des Chloroforms beim Ausschütteln der mit Wasser ver-

1) Zeitschr. für Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1899, 633; Apoth.-Ztg. 1899, 695. 2) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1899, 717.
3) Pharm. Ztg. 1899. 4) Ztschr. f. d. Untersuchung der Nahr.- u. Genussm. 1899, 788.

dünnten Essenz, 4. Löslichkeit der Essenz in Wasser, 5. Relative Ausgiebigkeit (Aromatisirungsfähigkeit), 6. Fremde Riech- und Farbstoffe.

Für den Nachweis fremder Farbstoffe im Citronensaft kommt nach Ed. Spaeth[1]) ausschliesslich die Probe mit Amylalkohol und die Ausfärbemethode in Anwendung, da er in den Fällen, in denen Kunstproducte vorlagen, stets Theerfarbstoffe (Echtgelb) fand. Von Pflanzenfarbstoffen könnte nur der Safranfarbstoff, vielleicht auch Orlean in Betracht kommen, die aber durch ihr Verhalten zu Schwefelsäure zur Genüge gekennzeichnet sind. Uebrigens ist gelb gefärbter Citronensaft stets künstlich gefärbt, da ein aus dem Safte der Citrone durch Kochen mit Rohrzucker gewonnener Saft kaum eine gelbliche Färbung zeigt.

Die Technik der künstlichen und natürlichen Fruchtsaft- und Essenzenfabrikation; von Georg Weinedel[2]).

Zucker und andere Süssstoffe.

Der Einfluss der Temperatur auf die Angaben des Saccharimeters wurde in umfassender Weise durch Herzberg[3]) experimentell festgestellt. Diese Versuche führten zu folgenden Ergebnissen:

Es ist nicht möglich, genaue Polarisationen mit Saccharimetern in einem Raume auszuführen, dessen Temperatur nicht seit mindestens 3 Stunden eine constante war. Es ist nothwendig, in jedem Laboratorium bestimmte Normaltemperaturen innezuhalten, bei denen die Drehung der Quarzplatten zu ermitteln ist, indem das Normalgewicht Zucker bei der betreffenden Temperatur bereitet, dessen Drehung bestimmt und danach der Werth der Quarzplatten berechnet wird. Verfährt man so, und hält auch bei der Analyse die Normaltemperatur inne, so ist es möglich, mit Halbschattenapparaten innerhalb sehr weiter Temperaturintervalle richtige Resultate zu erzielen. Doch sind bei stark von der Justirungstemperatur des Apparates abweichenden Arbeitstemperaturen bei Rohzuckerpolarisationen für jeden Grad Abweichung vom Hundertpunkt und für jeden Grad Temperaturabweichung die Resultate zur Correctur der Scalenablesung um 0,00036 zu berichtigen. Diese Correctur wird häufig so gering ausfallen, dass man sie vernachlässigen kann. Bei Abweichung von der einmal gewählten Normalarbeitstemperatur kann man nicht erwarten, dass die Polarisationen richtig ausfallen. Die in der Praxis noch vielfach übliche Controle der Apparate lediglich durch Nullpunkteinstellung gestattet zwar, mit richtigen Instrumenten bei der Normaltemperatur, für welche der Apparat justirt ist (17,5 oder 20°), richtige Polarisationen auszuführen, gewährleistet aber keinesfalls die Erreichung richtiger Resultate bei abweichenden Temperaturen, da mit den letzteren sich auch der Werth der Scala ändert.

Zur Bestimmung des Zuckers aus dem Gewichte des Kupferniederschlags wird die Reduction der Fehling'schen Lösung nach Meillère und Chapelle[4]) im gewogenen Centrifugenröhrchen vorgenommen, dann centrifugirt und decantirt, sodann mehrmals mit Wasser centrifugirt. Die Röhrchen werden bei 150° C. ge-

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsmittel u. s. w. 1899, 8.
2) Pharm. Ztg. 1899, 750. 3) d. Ztschr. f. angew. Chem. 1899.
4) Chem.-Ztg. 1899. Rep. 225.



trocknet und nach dem Abkühlen gewogen. Man kann das Resultat controliren durch Reduction des Kupferoxyduls im Röhrchen mit Wasserstoff. $Cu_2O . 0,8878 = Cu_2$. Da manche Gläser von den alkalischen Flüssigkeiten stark angegriffen werden, muss man nach jeder Bestimmung die Tara des Röhrchens neu bestimmen.

Ueber Klärung von zur Polarisation bestimmten Zuckerlösungen; von Fr. Herles[1]). Verf. macht auf die Vortheile des als Klärungsmittel für Zuckerlösungen empfohlenen basisch salpetersauren Bleies aufmerksam. Dasselbe zeichnet sich nicht nur durch eine bedeutende Entfärbungskraft aus, welche diejenige des Bleiessigs weit übertrifft, sondern wirkt auch als wirksames Fällungsmittel zur Entfernung verschiedener optisch activer Substanzen. Die Vorschrift zur Bereitung der Lösung ist folgende:

I. Bleinitratlösung: 1 kg kryst. Bleinitrat und 2 l Wasser. II. Natronlauge: 100 g festes Aetznatron und 2 l Wasser. Bei der Verwendung wird zunächst zu der zu klärenden Zuckerlösung Bleinitrat zugesetzt und durch Umschwenken gemischt; sodann wird genau soviel der Natronlauge hinzugefügt als Bleinitratlösung verwendet wurde.

Einfluss des Bleiessigs auf die Polarisation der Kolonialsirupe; von Prinsen-Geerligs[2]). Bei der Polarisation von Kolonialsirupen ergeben sich häufig Werthe, welche mit den Ergebnissen des Betriebes in keinem Einklang zu bringen sind. Der Grund hierfür liegt häufig darin, das der basische Bleiessig aus unreinen salzhaltigen Lösungen Fruktose mit niederreisst, wie Verf. durch Versuche feststellte. Dextrose wird in weit geringerem Maasse gefällt.

Nachweis von Rohrzucker in Wein, Likör und Milch. 15 cc einer Rohrzucker-haltigen Flüssigkeit werden, wenn sie gefärbt ist, mit Knochenkohle entfärbt und nach dem Filtriren mit $^1/_2$ cc einer 5 %ig. Kobaltnitratlösung und 2 cc einer 50 %igen Natronlauge geschüttelt. Man erhält dann nach G. Papasogli[3]) eine intensive Amethystfärbung. Ist Traubenzucker zugegen, so entsteht eine in hellgrün übergehende Blaufärbung. Man erhält die für Rohrzucker charakteristische Färbung noch deutlich, wenn neben 9 % Traubenzucker 1 % Rohrzucker vorhanden ist. Bei der Untersuchung muss Wein vorher mit Bleiessig behandelt werden, Milch ebenfalls nach Verdünnung mit 2 Th. Wasser. Gummi arabicum und Dextrin müssen vorher durch Bleiessig entfernt werden.

Zur Chemie des Honigs lieferte O. Haenle[4]) einen werthvollen Beitrag, indem er die Producte der natürlichen Tracht mit den Producten der Zuckerfütterung sowie mit Kunsthonig des Handels verglich. Er fand, dass als Normaldrehung für Naturhonig etwa —35 bis —37° angenommen werden darf und stellte

1) Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zucker-Ind. 1899, 247; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 2) Chem. Ztg. 1898. Rep. 320.
3) L'Orosi 1898, 263; Ztschr. f. Untersuch. der Nahr.- und Genussm. 1899, 254. 4) Pharm. Ztg. 1899, No. 83.

fest, dass durch Fütterung erzeugte Honige diese Normaldrehung bei Weitem nicht erreichen, dass also an einer abnormen Abweichung der Polarisation von links nach dem Nullpunkte zu eine Zuckerfütterung erkannt werden kann. Die Polarisation solcher Honige beträgt —3° circa. Ferner fand Verfasser, dass die in Fabriken hergestellten sogen. Zuckerhonige die Normaldrehung in entgegengesetzter Richtung übersteigen und meistens eine Polarisation von nahezu —50° aufweisen.

Die Prüfung von Honig führt C. Hoitsema[1]) wie folgt aus: 1. Spec. Gewicht: 25 g werden in 50 g warmem Wasser gelöst, gekühlt und durch ein getrocknetes und gewogenes Filter (siehe 2) filtrirt; im Filtrat wird bei 15° mit der Westphal'schen Waage das specifische Gewicht bestimmt. 2. Pollen und Wachs: Das Filter von 1 wird mit warmem Wasser nachgespült, getrocknet (100°) und gewogen. 3. Wassergehalt: Ungefähr 5 g werden genau auf einem Uhrglas gewogen, in den Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gebracht, bis kein Verlust an Gewicht mehr stattfand. Hierzu sind mindestens einige Wochen nöthig; Verfasser zieht jedoch diese langwierige Methode einer Trocknung durch Erwärmen vor, bei welcher jedenfalls Zersetzungen eintreten. 4. Polarisation (nach König): 10 g werden in lauwarmem Wasser gelöst, gekühlt, auf 100 cc gebracht, mit Bleiessig und Natriumsulfat versetzt, filtrirt und bei 15° im Mitscherlich'schen Polarisationsapparat untersucht. 5. Asche: 20 g werden in einer geräumigen Platinschale stundenlang auf kleiner Flamme eingetrocknet, dann wird die Hitze nur sehr allmählich gesteigert, verkohlt und lange Zeit über dem Dreibrenner im Chamottering geglüht. 6. Reducirender Zucker und Rohrzucker: 10 g werden in warmem Wasser gelöst, gekühlt und auf 500 cc gebracht. Die Flüssigkeit wird in zwei Hälften getheilt, die erste Hälfte wieder auf 500 cc gebracht und darin mit Fehling'scher Flüssigkeit (50 cc) der reducirende Zucker bestimmt. Die andere Hälfte wird mit 5 cc Salzsäure (spec. Gew. 1,12) eine halbe Stunde in kochendes Wasser gesetzt, nach dem Abkühlen auf 500 cc aufgefüllt, und jetzt wieder ihre Reductionsfähigkeit bestimmt. Die Differenz der beiden Werthe wird auf Rohrzucker berechnet. Bei der Untersuchung von 10 nachweislich echten Honigsorten ergaben sich auf diese Weise folgende Werthe: Spec. Gew. 1,102 bis 1,140, Wasser 8,3—17,8 %, Polarisation — 3,0 bis 9,1, Asche 0,0—0,34 %, Pollen und Wachs 0,02—0,46 %, reducirender Zucker 71,2—74,4 %, Rohrzucker 0,0 – 0,4 %.

Ueber die Bestimmung der künstlichen Süssstoffe in Nahrungsmitteln. Die bisher im Gebrauch befindlichen Methoden zum Nachweis dieser Stoffe sind nach Untersuchungen von Alex. Herzfeld und Fritz Wolf[2]) nicht genügend zuverlässig. In erster Linie kann der süsse Geschmack des Aetherextractes nicht

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1899, 38, 7.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1898, 839.

als ein Beweis für die Anwesenheit künstlicher Süssstoffe angesehen werden, da auch Lävulose in die ätherische Ausschüttelung übergeht. Die Börnstein'sche Reaction mittelst Resorcin versagt bei Bier, da die Harze desselben die gleiche Färbung geben. Die Ueberführung des Saccharins in Salicylsäure durch Schmelzen des Aetherextractes mit Kali ist trügerisch, weil auch aus anderen Substanzen Salicylsäure gebildet wird, und ebenso kann bei der Salpeter-Kalischmelze aus anderen Schwefelverbindungen Schwefelsäure entstehen. Die Hauptschwierigkeit des Nachweises liegt immer an der Anwesenheit der alle Reactionen störenden fremden Beimengungen, zu deren Entfernung die Verfasser deshalb folgendes, auf der Sublimirbarkeit der künstlichen Süssstoffe beruhendes, Verfahren ausgearbeitet haben:

Das auf einige Cubikcentimeter eingedampfte Aetherextract wird auf einen Asbestpfropfen gegossen, bei 100° C. getrocknet und in den Sublimationsapparat gebracht. Als solcher dienen zwei in einander gepasste Glasrohre von 40 cm Länge und 15 mm lichter Weite, welche halb übereinandergeschoben werden und durch ein Stück Gummischlauch mit einander verbunden sind. Zur Erzielung einer gleichmässigen Erhitzung ist das weitere Rohr mit einem Asbestkästchen, in welchem ein Thermometer steckt, umgeben und steht überdies an seiner Mündung mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung. Eine mit dem engeren Rohr verbundene Wasserluftpumpe erlaubt die Herstellung eines Vacuums. Schiebt man nun den Asbestpfropfen in das weitere Rohr und erhitzt unter Durchleiten von Wasserstoff in einem Vacuum von 720 mm auf höchstens 350°, so geht zuerst eine braune Flüssigkeit und darauf eine dicke braune krystallinische Masse über, mit welcher man die bekannten Reactionen anstellt.

Als beste Reaction auf Dulcin empfehlen die Verfasser an Stelle der von Berlinerblau und von Wender angegebenen, welche nicht charakteristisch ist, diejenige von Jorissen. Nach diesem Verfahren konnten die Verfasser in 60 obergährigen und 60 Ammenbieren, hingegen in keinem untergährigen Berliner Bier Saccharin nachweisen. Dulcin wurde in keinem Falle gefunden.

Zur Werthbestimmung des Saccharins eignet sich nach E. Reid[1]) folgende Methode, welche auf der Thatsache beruht, dass Benzoësäuresulfinid beim Kochen mit verdünnten Säuren durch o-Sulfamidbenzoësäure in das saure Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoësäure übergeht, während p-Sulfamidobenzoësäure nicht angegriffen wird.

0,650 g Saccharin werden in einem 100 cc-Kolben gewogen und 50 cc verdünnte Salzsäure (120 cc reine concentrirte Säure zu 1 l aufgefüllt) zugefügt, dann wird unter Aufsetzen eines Kühlrohres 2 Stunden in gelindem Sieden erhalten, hierauf auf ca. 10 cc eingedampft. Nach Verdünnung wird der Kolbeninhalt in einen Destillirkolben gebracht, 20 cc Aetznatronlösung mit 10 g Aetznatron zugegeben und, am besten unter Durchleitung von Wasserdampf, destillirt. Das entweichende Ammoniak wird in 25 cc $^1/_2$-Normalsäure aufgefangen. Durch Kochen mit Natronlauge wird Benzoësäuresulfinid in o-Sulfamidobenzoësäure, aber nicht weiter, verwandelt, so dass die Bestimmung auch bei Gegenwart von Salzen des Ammoniums oder anderer flüchtiger Basen oder von Benzamid erfolgen kann. Zur vollständigen

1) Amer. Chem. Journ. 1899, 461.

Hydrolyse von p-Sulfamidobenzoësäure ist mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bei 230 bis 260° C. erforderlich.

In einem Gutachten vom 29. 6. 1898 spricht sich die königl. wissenschaftliche Deputation für das Medicinalwesen über *Saccharin* folgendermaassen aus: Saccharin gilt allgemein als unschädlich, auch bei länger fortgesetztem Genusse. Von dem Dulcin ist wenigstens z. Z. Nachtheiliges nicht bekannt. Saccharin wird zur diätetischen Behandlung gewisser Krankheiten (Diabetes, Fettsucht) verwendet. Die fabrikmässige Herstellung von saccharinsüssen Schaumweinen und Kompotten für solche Kranke kann jedoch kaum als nothwendig bezeichnet werden. Vom diabetisch-therapeutischen Standpunkte aus muss andererseits befürwortet werden, dass alle saccharinsüssen Nahrungs- und Genussmittel als solche kenntlich gemacht werden, damit ihr geringerer Nährwerth ersichtlich sei [1]).

Zum Nachweis von Saccharin empfiehlt B. [2]) neben der Herzfeld'schen Sublimationsmethode, das Saccharin aus der ätherischen Lösung mit Benzin zu fällen.

Die verschiedenen in die „Vereinbarungen betreffs der Untersuchung und Beurtheilung des Bieres" aufgenommenen Methoden zum *Nachweis von Saccharin in Nahrungsmitteln* wurden von A. Hasterlik [3]) einer Besprechung unterzogen.

Cacao und Chokolade.

Zur Definition der Begriffe *Chokolade, Cacaomasse und Cacaopulver*. Nach den vom Verbande deutscher Chokoladefabrikanten angenommenen Beschlüssen sind unter Chokolade, Cacaomasse und Cacaopulver nur Präparate aus enthülsten Bohnen zu verstehen. Ausser den Hülsen werden aber auch die Samenschalen durch Schälen entfernt. Letztere geben den sogenannten Cacaoabfall, der von den holzigen Hülsen nichts enthält. Filsinger [4]) analysirte Hülsen und Abfall und fand in den äusseren Hülsen 11,15 % Asche, 1,90 % Sand, 4,50 % Fett und 21,63 % Rohfaser, in dem Cacaoabfall 4,80 % Asche, 0,35 % Sand, 15,40 % Fett und 16,31 % Rohfaser. Es ergiebt sich hieraus der grosse Werthunterschied zwischen Hülsen und Abfall, der ausser der Samenschale auch immer Samentheilchen enthält. Letzterer kann auch zur Herstellung von Chokolade, Cacaomasse und -pulver benutzt werden, da er ja keine Hülsen enthält.

Untersuchung der Cacaofabrikate auf Gehalt an Cacaoschalen. Durch die Entwickelung der Cacao- und Chocoladenindustrie häufen sich die Abfallproducte an, welche in der Hauptsache aus den Schalen bestehen, so dass die Verwendung als Cacaothee nicht mehr ausreicht, und die Schalen häufig den Cacaopulvern und Chocoladen zugesetzt werden. Es tritt also auch immer öfter an den Nahrungsmittelchemiker die Aufgabe heran, ob einem Cacaopräparate Schalen zugesetzt sind. Diese kann zunächst auf mikroskopischem Wege gelöst werden; doch da auch die besten

1) Vierteljahrschr. für gerichtl. Chemie 1899, S. 233.
2) Chem. Ztg. 1899, Rep. 170. 3) Chem. Ztg. 1899, 267; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1899, 836.
4) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898, S. 809.

Schälmaschinen nicht absolut alle Schalentheile entfernen, muss ein gewisser Gehalt an solchen zugelassen werden. Es muss also eine quantitative Bestimmung erfolgen. Hierzu empfiehlt F. Filsinger[1]) folgende Methode:

5 g Chokolade bezw. Cacao werden mit Aether entfettet, getrocknet und mit Wasser angerieben, in ein Reagensglas gespült und mit Wasser zu 40 bis 50 cc einer völlig gleichmässigen Flüssigkeit aufgeschüttelt. Dieselbe wird einige Zeit ruhig absetzen gelassen, decantirt, und dies Verfahren so lange wiederholt, bis das über dem Bodensatz stehende Wasser sich nicht mehr trübt. Man spült den Rückstand auf ein tarirtes Uhrglas, trocknet und wägt. Dann wird der Rückstand noch mikroskopisch auf etwaige Beimengungen von ungenügend zerkleinerter Cacaomasse geprüft.

Verf. hebt noch folgende Punkte hervor: 1. Geringe Schalenmengen müssen durchgelassen werden, da die absolute Entfernung unmöglich ist; 2. darf die mikroskopische Untersuchung des Schlämmrückstandes nicht unterlassen werden; 3. soll das Ergebnis noch durch eine Rohfaserbestimmung vervollständigt werden. Der Schalengehalt in sogenannten Cacaos aus ungeschälten Bohnen beträgt 6 bis 8 %.

Cacaopulver. 12 Proben, welche Reinsch[2]) untersuchte, waren theilweise stärker entölt, wie man es sonst im Handel anzutreffen gewöhnt ist. Der Fettgehalt schwankte von 15,28—25,51 %, Proteïngehalt von 23,06—26,44 %, Rohfaser von 3,71—4,98 %, Asche von 6,44—8,14 %, Wasser bei 100° von 4,04—5,81 %. Diese starke Entfettung wird durch Abpressen in hydraulischen Pressen bei 300 Atmosphären erhalten.

Kaffee, Thee, Kola.

Ueber die Harzglasur des Kaffees. Zum Glasiren des Kaffees wird neuerdings Colophonium oder Schellack benutzt. Der Zusatz erfolgt erst nach dem Rösten, ein Aromaverlust beim Rösten kann dadurch also nicht verhindert werden. Dagegen erhält die Harzglasur nach T. F. Hanausek[3]) ganz merklich das Aroma beim Lagern, mindert die Hygroscopicität, aber auch um etwa 1,1 % die Extractionsfähigkeit. Der Kaffee erhält einen höchst auffälligen Lackglanz bei nur sehr geringer (0,57 %) Gewichtszunahme, die durch die verminderte Wasseraufnahme wieder aufgewogen werden dürfte. Für derartigen Kaffee ist Declarationszwang zu verlangen. Gesundheitsschädlich ist die Glasur nicht.

Chemische Untersuchung von Kaffeesorten führte Warnier[4]) aus, insbesondere fand Liberia-Caffee Berücksichtigung. Die Coffeïnbestimmung geschah am besten nach van Romburgh's Methode; Extrahiren mit Natriumsalicylat nach Georges und van Ledden-Hulsebosch' Methode waren weniger gut.

E. F. Ladd[5]) hat die *Methoden zur Bestimmung des Coffeïns* einer Prüfung auf ihre Zuverlässigkeit unterworfen. Er unter-

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, 27. 2) Jahresbericht des städt. Untersuchungsamtes Altona 1898, S. 20. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 4) Pharm. Weekbl. v. Nederl. 1899, No. 13.
5) Americ. chem. Journ. 20, 866.

suchte Coffeïnlösungen von bekanntem Gehalt, sowie Thee nach den Methoden von Vite, Peligot, Crosschoff und Gomberg. Nach seinen Erfahrungen ist das Verfahren von Vite nicht zu gebrauchen. Bei reiner Coffeïnlösung wurden nach demselben 10 % zu wenig gefunden; bei Theepulver betrug die Differenz sogar 42 %. Die nach den übrigen Methoden gewonnenen Resultate wiesen folgende Zahlen auf:

Methode	Gefunden % Coffeïn in Congothee	grünem Thee	Theepulver
Peligot	0,843	2,061	3,680
Crosschoff	0,919	2,081	3,200
Gomberg	1,542	2,386	3,986.

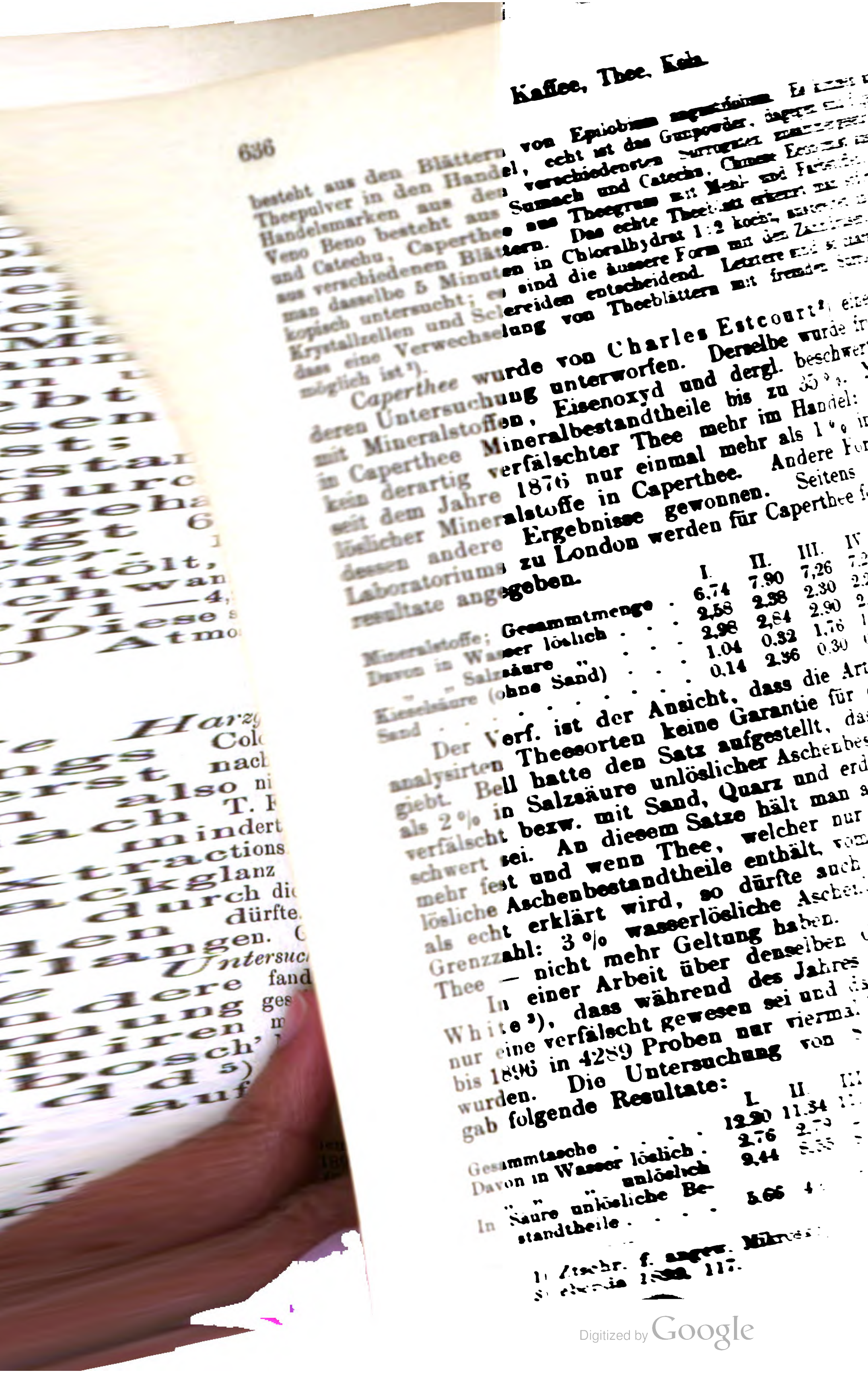
Einige Methoden der Coffeïnbestimmung in Thee, Kaffee und Kola, nämlich die von Hilger-Juckenack und die von Keller hat Gadamer[1]) auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Er arbeitete zunächst mit einem guten Souchonthee, der nach Hilger-Juckenack rund 2,2 % nach Keller rund 3 % Coffeïn zeigte. Es stellte sich heraus, dass die erstere der beiden Methoden aus dem Grunde zu niedrige Resultate giebt, weil dem Thee das Coffeïn durch Wasser nur unvollkommen entzogen wird. Für Kaffee ist die Brauchbarkeit der Keller'schen Methode bereits von Siedler festgestellt worden; die von Siedler vorgeschlagene Modification wird vom Verf. empfohlen. In Bezug auf Kola glaubt Verf. auf Grund seiner Versuche daran zweifeln zu dürfen, dass in der Kolanuss freies Coffeïn vorkommt. Auch hier gab das Keller'sche Verfahren befriedigende Resultate.

Unter dem Namen *Victoria-Familienkaffee* kommt nach M. Mansfeld[2]) gebrannter Mais, aus den geschälten ganzen Körnern einer kleinkörnigen Sorte hergestellt, in den Handel.

Ueber Cichorien und Schwankungen in ihrer Zusammensetzung; von B. Dyar[3]). Die Wiedersprüche, welche sich in den Angaben verschiedener Analytiker über die Zusammensetzung der Cichorie und die Bestimmung derselben in Gemischen mit Kaffee vorfinden, veranlassten Verf. zur Mittheilung seiner Beobachtungen. Besonderes Gewicht legt er auf die Feststellung des im heissem Wasser unlöslichen Antheils, dessen Menge zwischen 22 und 36 % schwankend angegeben wird. Die Ursache dieser Schwankungen glaubt Verf. weniger den Untersuchungsmethoden (direct oder indirect), als dem Umstand zuschreiben zu sollen, dass die Löslichkeit der gerösteten Cichorie von dem Röstungsgrad beeinflusst wird, sodass mittelstark geröstete Cichorie 22,4 %, stark geröstet dagegen 50,3 %, in heissem Wasser unlösliche Antheile enthielt. Bei Kaffee beträgt der in heissem Wasser unlösliche Antheil je nach dem Röstungsgrade 63—75 %.

Ueber Thee. Unter dem Namen „Böhmischer Thee" kommen die Blätter von Lithospermum officinale in den Handel. Labrador-Thee kommt von Ledum palustre. Abessinischer Thee wird in Deutschland hergestellt und

1) Arch. d. Pharm. 1899, 58. 2) Oesterr. Chem. Ztg. 1899, S. 78.
3) Analyst 1898, 226. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 287.



besteht aus den Blättern von Epilobium angustifolium. Es [illegible]
Theepulver in den Handel, echt ist das Gunpowder, dagegen [illegible]
Handelsmarken aus den verschiedensten Surrogaten [illegible]
Veno Beno besteht aus Sumach und Catechu, Chinese Em[illegible]
und Catechu, Caperthee aus Theegrus mit Mehl- und Farb[illegible]
aus verschiedenen Blättern. Das echte Theeblatt erkennt man [illegible]
man dasselbe 5 Minuten in Chloralhydrat 1:2 kocht, [illegible]
kopisch untersucht; es sind die äussere Form mit den Zä[illegible]
Krystallzellen und Sclereiden entscheidend. Letztere sind so [illegible]
dass eine Verwechselung von Theeblättern mit fremden [illegible]
möglich ist[2]).

Caperthee wurde von Charles Estcourt[3]) eine[illegible] deren Untersuchung unterworfen. Derselbe wurde in[illegible] mit Mineralstoffen, Eisenoxyd und dergl. beschwert[illegible] in Caperthee Mineralbestandtheile bis zu 35 %. [illegible] kein derartig verfälschter Thee mehr im Handel: [illegible] seit dem Jahre 1876 nur einmal mehr als 1 % in[illegible] löslicher Mineralstoffe in Caperthee. Andere For[illegible] dessen andere Ergebnisse gewonnen. Seitens [illegible] Laboratoriums zu London werden für Caperthee f[illegible] resultate angegeben.

	I.	II.	III.	IV[illegible]
Mineralstoffe; Gesammtmenge	6.74	7.90	7,26	7.2[illegible]
Davon in Wasser löslich	2.58	2.38	2.30	2.2[illegible]
" " Salzsäure "	2.98	2,64	2.90	2[illegible]
Kieselsäure (ohne Sand)	1.04	0.32	1.76	1[illegible]
Sand	0.14	2.36	0.30	[illegible]

Der Verf. ist der Ansicht, dass die Art[illegible] analysirten Theesorten keine Garantie für [illegible] giebt. Bell hatte den Satz aufgestellt, das[illegible] als 2 % in Salzsäure unlöslicher Aschenbes[illegible] verfälscht bezw. mit Sand, Quarz und erd[illegible] schwert sei. An diesem Satze hält man [illegible] mehr fest und wenn Thee, welcher nur [illegible] lösliche Aschenbestandtheile enthält, vom [illegible] als echt erklärt wird, so dürfte auch [illegible] Grenzzahl: 3 % wasserlösliche Aschen[illegible] Thee — nicht mehr Geltung haben.

In einer Arbeit über denselben [illegible] White[3]), dass während des Jahres [illegible] nur eine verfälscht gewesen sei und di[illegible] bis 1896 in 4289 Proben nur viermal [illegible] wurden. Die Untersuchung von [illegible] gab folgende Resultate:

	I.	II.	III[illegible]
Gesammtasche	12.20	11.34	[illegible]
Davon in Wasser löslich	2.76	2.7[illegible]	[illegible]
" " " unlöslich	9.44	8.55	[illegible]
In Säure unlösliche Bestandtheile	5.66	4[illegible]	[illegible]

1) Ztschr. f. angew. Mikrosk[illegible]
2) [illegible] 1898, 117.

ber Fa-am-Thee: von H. Trillich[1]).

olamilch und Kolatabak. Kolamilch empfiehlt L. Bernegau[2]) einer- erfrischendes Getränk infolge ihres Coffeïngehaltes, andererseits als ömmliches billiges Nahrungsmittel durch ihrem Eiweissgehalt für und Volksernährung zu benutzen. Die Herstellung der Kolamilch ist : Ein Theil entbittertes Kolanussmehl wird mit 5 Theilen kaltem ngerührt und über Nacht quellen gelassen. Morgens wird 1/4 Stunde die Flüssigkeit vom Pulver abgepresst, filtrirt und sterilisirt; zu xtract werden 97,5 Theile Magermilch zugesetzt. Für den Export Kolamilch in condensirter Form hergestellt werden. Ferner em- ernegau Kola in Verbindung mit Tabak aus Kautabak, um der ichen und Arbeiterbevölkerung in billiger Weise die Vorzüge der von Kaffee und Tabak zu verschaffen.

Gewürze.

chemische Zusammensetzung reiner Gewürze und deren ungen; von A. L. Winton, A. W. Ogden und W. L 1[3]).

die Verschlechterung der Gewürze; von F. F. Ha- . Eine Entgegnung auf die Aufsätze von A. Rau r[5]), welche einer Erhöhung des zulässigen Gehaltes n Aschebestandtheilen im Interesse der Gewürz reden, wogegen Hanausek nochmals wiederholt ngsmittelchemiker nicht dazu die Hand bieten em Producenten die Lieferung schlechter Waar

ger Aschegehalt einiger Gewürze. Seit einiger rium von J. D. Riedel[6]) in Berlin regelmässig tersuchungen von eingelieferten Gewürzen n Grenzwerthen des Aschegehaltes 4 %, schwarzer Pfeffer, Zimmt) und Piment je 5 %, Nelken 6 %.

en Aschengehalt der Zimtsorten. hina- und Ceylonzimt gilt 5 % ommt im Handel Zimtpulver. ellt, vor, dessen Asche obige r Gewinnung einer sicheren chen Bruchzimts unters ten Originalballen Bruch n Rindenfragmenten eicht zerbrechlichen theilen bestand und d und Staub dur

Unters. d. Nahr.-
Unters. der Nahr
Report of the Co
rs. d. Nahr.-
1899, 476.
1898, 933.

Bei An

n Vanill

sen am II
1898 [7]).

4) Oesterr. Chem
urn. Amer. Chem
Zeschr. f. Unters.

besteht aus den Blättern von Epilobium angustifolium. Es kommen auch Theepulver in den Handel, echt ist das Gunpowder, dagegen sind folgende Handelsmarken aus den verschiedensten Surrogaten zusammengesetzt: La Veno Beno besteht aus Sumach und Catechu, Chinese Economist aus Mehl und Catechu, Caperthee aus Theegrus mit Mehl- und Farbstoffen, Lie-tea aus verschiedenen Blättern. Das echte Theeblatt erkennt man sofort, wenn man dasselbe 5 Minuten in Chloralhydrat 1:2 kocht, ausbreitet und mikroskopisch untersucht; es sind die äussere Form mit den Zahndrüsen, sowie die Krystallzellen und Sclereïden entscheidend. Letztere sind so charakteristisch, dass eine Verwechselung von Theeblättern mit fremden Surrogaten nicht möglich ist [1]).

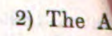
Caperthee wurde von Charles Estcourt [2]) einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Derselbe wurde früher vielfach mit Mineralstoffen, Eisenoxyd und dergl. beschwert. Man fand in Caperthee Mineralbestandtheile bis zu 35 %. Neuerdings ist kein derartig verfälschter Thee mehr im Handel; der Verf. fand seit dem Jahre 1876 nur einmal mehr als 1 % in Salzsäure unlöslicher Mineralstoffe in Caperthee. Andere Forscher haben indessen andere Ergebnisse gewonnen. Seitens des Regierungs-Laboratoriums zu London werden für Caperthee folgende Analysenresultate angegeben.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
Mineralstoffe; Gesammtmenge .	6,74	7,90	7,26	7,20	6,44	7,08	8,00	%
Davon in Wasser löslich . . .	2,58	2,38	2,30	2,25	2,14	2,46	2,30	„
„ „ Salzsäure „ . . .	2,98	2,84	2,90	2,88	3,08	2,14	4,06	„
Kieselsäure (ohne Sand) . . .	1,04	0,32	1,76	1,40	1,06	1,26	1,08	„
Sand	0,14	2,36	0,30	0,38	0,16	1,22	0,56	„

Der Verf. ist der Ansicht, dass die Art der Probenahme der analysirten Theesorten keine Garantie für die Echtheit derselben giebt. Bell hatte den Satz aufgestellt, dass Thee, welcher mehr als 2 % in Salzsäure unlöslicher Aschenbestandtheile enthalte, als verfälscht bezw. mit Sand, Quarz und erdigen Bestandtheilen beschwert sei. An diesem Satze hält man anscheinend nicht überall mehr fest und wenn Thee, welcher nur 2,14 bis 2,58 % wasserlösliche Aschenbestandtheile enthält, vom Regierungs-Laboratorium als echt erklärt wird, so dürfte auch die von Bell festgesetzte Grenzzahl: 3 % wasserlösliche Aschenbestandtheile für trocknen Thee — nicht mehr Geltung haben.

In einer Arbeit über denselben Gegenstand bemerkt John White [3]), dass während des Jahres 1897 von 403 Proben Thee nur eine verfälscht gewesen sei und dass innerhalb der Jahre 1887 bis 1896 in 4289 Proben nur viermal Verfälschungen nachgewiesen wurden. Die Untersuchung von 8 verschiedenen Theemustern gab folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	[illegible]
Gesammtasche	12,20	11,34	11,31	9,90	9,[illegible]
Davon in Wasser löslich .	2,76	2,79	2,84	3,24	2,9[illegible]
„ „ „ unlöslich	9,44	8,55	8,47	6,66	6,9[illegible]
In Säure unlösliche Bestandtheile	5,66	4,66	5,10	4,40	3,84

1) Ztschr. f. angew. Mikroskopie 1899. 2) The A[illegible]

3) ebenda 1899, 117.

Ueber Fa-am-Thee: von H. Trillich[1]).

Kolamilch und Kolatabak. Kolamilch empfiehlt L. Bernegau[2]) einerseits als erfrischendes Getränk infolge ihres Coffeïngehaltes, andererseits als wohlbekömmliches billiges Nahrungsmittel durch ihrem Eiweissgehalt für Armee- und Volksernährung zu benutzen. Die Herstellung der Kolamilch ist folgende: Ein Theil entbittertes Kolanussmehl wird mit 5 Theilen kaltem Wasser angerührt und über Nacht quellen gelassen. Morgens wird 1/4 Stunde gekocht, die Flüssigkeit vom Pulver abgepresst, filtrirt und sterilisirt; zu diesem Extract werden 97,5 Theile Magermilch zugesetzt. Für den Export kann die Kolamilch in condensirter Form hergestellt werden. Ferner empfiehlt Bernegau Kola in Verbindung mit Tabak aus Kautabak, um der seemännischen und Arbeiterbevölkerung in billiger Weise die Vorzüge der Wirkung von Kaffee und Tabak zu verschaffen.

Gewürze.

Die chemische Zusammensetzung reiner Gewürze und deren Verfälschungen; von A. L. Winton, A. W. Ogden und W. L. Mitchell[3]).

Gegen die Verschlechterung der Gewürze; von F. F. Hanausek[4]). Eine Entgegnung auf die Aufsätze von A. Rau und A. Kayser[5]), welche einer Erhöhung des zulässigen Gehaltes der Gewürze an Aschebestandtheilen im Interesse der Gewürzmüller das Wort reden, wogegen Hanausek nochmals wiederholt, dass der Nahrungsmittelchemiker nicht dazu die Hand bieten kann und soll, dem Producenten die Lieferung schlechter Waare zu erleichtern.

Zulässiger Aschegehalt einiger Gewürze. Seit einigen Jahren im Laboratorium von J. D. Riedel[6]) in Berlin regelmässig fortgesetzte Untersuchungen von eingelieferten Gewürzpulvern haben zu folgenden Grenzwerthen des Aschegehaltes geführt: Weisser Pfeffer 3 bis 4 %, schwarzer Pfeffer, Zimmt (chinesischer und Ceylonzimmt) und Piment je 5 %, Nelken 6 %.

Ueber den Aschengehalt der Zimtsorten. Als höchst zulässige Grenze für China- und Ceylonzimt gilt 5 % Asche mit 1 % Sand. Neuerdings kommt im Handel Zimtpulver, aus sogenanntem Zimtbruch hergestellt, vor, dessen Asche obige Grenze erheblich überschreitet. Zur Gewinnung einer sicheren Grundlage für die Beurtheilung solchen Bruchzimts untersuchte G. Rupp[7]) einen aus China importirten Originalballen Bruchzimt, der hauptsächlich aus dicken, derben Rindenfragmenten älterer Zweige neben geringen Mengen von leicht zerbrechlichen Rindtheilen jüngerer Zweige, sowie aus Holztheilen bestand und mit grösseren und kleineren Steinchen, Sand und Staub durchsetzt war. Ceylonbruchzimt

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899. 348.
2) Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1899, 797.
3) 22 Annual Report of the Connecticut Agric. Experim. Stat. for 1898, 184. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 989.
4) Chem. Ztg. 1899, 476.
5) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, 22.
6) Pharm. Ztg. 1898, 933.
7) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, S. 209.

zeigt eine gleichmässigere Beschaffenheit und ist im ganzen Zustande lange nicht so reich an Mineralstoffen, namentlich Sand. Der Bruchzimt wurde vor und nach dem Reinigen durch Auslesen der gröbsten Steinchen und Absieben von Sand und Staub, soweit dieses ohne erheblichen Verlust thunlich war, untersucht. Gefunden wurden:

Originalballen:

ungereinigt:	gereinigt:
5,43 % Asche mit 2,82 % Sand.	5,03 % Asche mit 0,82 % Sand.
6,00 „ „ „ 2,90 „ „	4,98 „ „ „ 0,79 „ „
5,95 „ „ „ 2,85 „ „	4,57 „ „ „ 0,90 „ „

Auf Grund dieser Untersuchungen hat das badische Ministerium angeordnet, dass bei Beurtheilung der als Bruchzimt in den Handel gelangenden Waare die Grenzzahl 6 % Asche mit 3 % Sand zu Grunde zu legen ist.

Zur Untersuchung und Charakteristik der Fenchelsamen des Handels; von A. Juckenack und R. Sendtner[1]).

Kardamompulver fand Reinsch[2]) mit Ingwer verfälscht. Bei der Revision zweior grösserer Gewürzhandlungen und einer Mühle, in welcher das Pulver gemahlen war, wurde eine Verfälschung des ganzen Kardamoms mit Ingwer nicht gefunden. Auch ein gelegentlich dieser Revisionen entnommenes Pulver enthielt nicht mehr Ingwer, wohl aber Maismehl als Verfälschung. — Unter dem Namen „Kardamompulver“ versteht man im Handel das aus ganzen Früchten gemahlene Product, unter „Kardamomsaatpulver“ nur das aus den Samen gewonnene. — In 6 Handelssorten fand R. %:

	Schalen	Samen	Asche in Schalen	Asche in Samen
Malabar I	21	79	10,45	4,35
„ II	23	77	13,69	4,85
Ceylon I	28	72	12,41	6,36
„ II	28	72	11,29	5,85
Aleppi	31	69	9,68	4,01
Mangalore	30	70	8,98	4,27

Zusammensetzung der Asche von Kardamomen; von H. B. Yardley[3]). Verf. bestimmte die Asche von Samen und Hülsen des Kardamomens. Dieselbe betrug 4,19 %, war grau und enthielt noch eine geringe Menge Kohle, welche nicht verbrannt werden konnte. Die Asche bestand aus 13,33 Kalk, 0,51 Eisenoxyd, 1,53 Thonerde, 4,52 Magnesia. 20,43 Na_2O, 10,42 K_2O, 6,00 Phosphorsäure, 12,66 Schwefelsäure, 2,54 Chlor, 24,81 Kieselsäure. Der Rest war Kohlensäure, Kohle etc.

Abnorm hoher Barytgehalt eines Paprikapulvers. Bei der Untersuchung eines Paprikapulvers hatte Jonscher[4]) einen Gehalt von 0,91 % Baryumoxyd gefunden, der wahrscheinlich als

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 69. 329.
2) Jahresber. d. städt. Untersuchungsamtes Altona 1898, S. 17.
3) Chem. News 1899, S. 122. 4) Chem. Ztg. 1899, 433,

Carbonat in der Waare enthalten gewesen war. Da er sich diesen hohen Barytgehalt nicht erklären konnte, stellte er die Frage zur Discussion. Kobert[1]) bestätigte hierauf die Möglichkeit der Aufnahme von Baryt durch die Pflanzen aus dem Boden. Die höchstwahrscheinlich richtige Lösung giebt aber H. Kaiser[2]). Nach ihm ist das Barytsalz nicht von der Pflanze aus dem Boden aufgenommen, sondern ein so hoher Gehalt würde auch auf die Pflanze tödtlich wirken. Um ein möglichst feuriges Product zu erhalten, wird dem Paprika namentlich in Ungarn Ponceaulack, d. i. mit Barytsalzen gefällter Ponceaufarbstoff, zugesetzt. Die dem Ponceau äquivalente Menge Baryum ist als Sulfat darin, doch kann nebenher auch noch Carbonat vorhanden sein.

Pfeffer. Eine Hamburger Engros-Firma hatte unter der Bezeichnung „Pfeffer, extrafein weiss gewaschen" nach Leipzig einen grossen Posten Pfefferkörner geliefert, welche mit einer starken, leicht abreibbaren Schicht von Talcum bedeckt waren. Zur Nachahmung des leicht gelblichen Farbentones natürlichen weissen Pfeffers hatte man dem Talcum geringe Mengen Eisenoxyd beigefügt. Die Bestimmung der Menge des Ueberzugs erfolgte einerseits durch Verminderung der Gesammtasche um 2,5, nachdem die Aschenbestimmung der von dem Ueberzuge befreiten Körner 2,04 % ergeben hatte, andererseits durch directe Wägung der mit Wasser abwaschbaren Mineralstoffe. Es ergab sich eine Beschwerung von 7 bis 20 %, welche als recht beträchtlich bezeichnet wurde. Trotzdem erkannte der Gerichtshof aus subjectiven Gründen auf Freisprechung[3]).

In Piment fand M. Mansfeld[4]) Nelkenstiele, Rapskuchen, Olivenkerne, ferner als neue Fälschungen Cacaoschalen und Malzausputz.

Ueber die quantitative Bestimmung des Sinapins; von F. Beck[5]). Verf. benutzt das von Guareschi als Alkaloïdreagens empfohlene Kaliumplatinsulfocyanat zur Bestimmung des Sinapins.

100 g Senfmehl werden wiederholt mit kochendem 0,69 %igem Alkohol erschöpft, der Alkohol verflüchtigt, zu dem Rückstande Wasser hinzugefügt, und durch Filtriren das Fett entfernt. Das Filtrat wird getheilt und zu einer Portion Kaliumplatinsulfocyanat, zu der anderen Rhodankalium zugesetzt und eine Woche stehen gelassen. Die Niederschläge werden mit Aether gewaschen und gewogen: Gefunden wurde an rhodansaurem Sinapin:

	Nach der alten Methode:	Nach Guareschi
in Sinapis alba	0,509	0,738
„ „ „	0,410	0,888
„ „ nigra	—	0,198.

Nach Husemann soll Sinapis nigra kein Sinapin enthalten. Bei Anwendung obiger Methode wird jedoch Sinapin gewonnen.

Die Unterscheidung des echten Vanille-Extractes von flüssigen Vanillinpräparaten; von William H. Hess[6]).

Bier.

Vereinbarungen zur Malzuntersuchung, beschlossen am III. internat. Congress für angewandte Chemie zu Wien 1898 [7]).

1) Chem. Ztg. 1899, 491. 2) ebenda 496.
3) Ber. d. Hyg. Instituts der Stadt Hamburg 1897. 4) Oesterr. Chem. Ztg. 1899. S. 78. 5) Chem. Ztg. 1899, Rep. 99. 6) Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, 719. 7) Ztschr. d. ges. Brauw. 1898, 547. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 593.

Neuer Apparat zur Extractbestimmung im Malze. Nachdem auf dem 3. internationalen Congresse f. angew. Chemie in Wien 1898 in den Vereinbarungen zur Malzuntersuchung beim Maischprocesse eine mechanische Rührvorrichtung vorgesehen worden ist, hat W. Lenz[1]) einen dementsprechenden Apparat eingerichtet. Er besteht aus einem kupfernen Wasserbade mit gleichbleibender Wasserhöhe, in dessen Deckel 8 kupferne Maischbecher eingesetzt werden können. Die Rührvorrichtung ist leicht mit dem Deckel zu verbinden. Die Heizung geschieht durch eine verstellbare Gasschlange, und ein Thermoregulator sorgt dafür, dass die Temperatur nicht über 70° C. steigen kann. Der Apparat wird von G. Schaerff in Halle a. S. angefertigt.

Ueber die Acidität von Malz, Malzwürze und Bier, sowie die Ursachen der Kohlensäurebildung im Bier. Gegen die Arbeiten Ott's[2]) wendet sich E. Prior[3]) in einer ausführlichen Arbeit. Er kommt zu folgenden Schlüssen:

Die Lackmuspapier-Tüpfelmethode Ott's zur Ermittelung des Gehalts an Phosphaten, Phosphorsäure und freien Säuren in Flüssigkeiten ist nur beschränkter Anwendung fähig. Dieses Verfahren liefert wichtige Ergebnisse in Lösungen, die nur primäre Phosphate enthalten. Die Richtigkeit der Bestimmung von gleichzeitig neben primärem Phosphat anwesenden freien Säuren nach dem Ott'schen Verfahren hängt von Zufälligkeiten ab. Die Bestimmung von primärem Phosphat neben secundärem unter Verwendung von zwei Papieren ohne Säurezusatz ist nach Otts Lackmuspapier-Tüpfelmethode möglich, bei Zusatz von Schwefelsäure giebt es unrichtige Ergebnisse. Das Verfahren ist weder zur Bestimmung primären Phosphats allein, noch zur Bestimmung dieses und freier Säuren bei ihrer gleichzeitigen Gegenwart brauchbar, wenn die Flüssigkeit Salze organischer Säuren enthält. Da Malzauszüge und Malzwürzen geringe Mengen freier Säuren, primäre und secundäre Phosphate, sowie Salze organischer Säuren, und Biere noch Dicarbonate enthalten, so ist die Ott'sche Lackmuspapier-Tüpfelmethode zur Bestimmung der Acidität, geschweige denn zur Bestimmung der einzelnen, die Gesammtacidität verursachenden Säuregruppen in Malz, Malzauszügen, Malzwürzen und Bier nicht anwendbar. Phenolphthaleïn, insbesondere das rothe Phenolphthaleïn, wie es Verf. als Indicator bei der Titration von primären Phosphaten etc. empfohlen hat, ist viel empfindlicher als das beste Lackmuspapier und liefert, da die alkalische Reaction des secundären Phosphats und der N-Körper in Mengen, wie sie im Bier enthalten sind, und Kohlensäure in der Menge, wie sie beim richtigen Arbeiten in Betracht kommt, praktisch einflusslos sind, absolut genaue Resultate. Lackmuspapier irgend welcher Nuance ist zur genauen Bestimmung der Gesammtacidität einer Flüssigkeit bei Gegenwart primärer Phosphate ungeeignet. Die von Ott gegen Verfassers Verfahren zur Bestimmung der Gesammtacidität, Trennung und Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren, der fixen organischen Säuren und primären Phosphate auf Grund der mit seiner Lackmuspapier-Tüpfelmethode erhaltenen Ergebnisse erhobenen Einwände sind irrig und daher ungerechtfertigt. Die Behauptung Ott's, dass Malz, Malzauszüge und Malzwürzen keine freien Säuren enthalten, ist unrichtig, Malz und Malzauszüge enthalten geringe Mengen freier Säure. Die von Ott in Vorschlag gebrachte Lüftungsmethode zur Entkohlensäuerung des Bieres bewirkt Umsetzungen, welche die ursprüngliche Acidität des Bieres verändern, man erhält zu niedere Werthe. Da nachweislich zweimaliges Ausschütteln, Filtriren und Erwärmen des Bieres auf 40—50° C. die Kohlensäure aus dem Biere ohne Aenderung der ursprünglichen Acidität so weit entfernt, dass sie auf die Säurebestimmung keinen Einfluss ausübt, ist diese Art der Entkohlensäuerung bei genauen Analysen auszuführen. Für gewöhnliche Analysen genügt es, das Bier in der bisher üblichen Weise zu behandeln. Da die von Ott aus seinen Versuchen

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899. 16. 2) vergl. dies Ber. 1898. 702.
3) Bayer. Brauer-Journ. 1898, S 361, d. Chem. Centralbl. 1898, II. 1149.

gezogenen Schlüsse über die Gesammtacidität normaler Biere auf unrichtigen Voraussetzungen beruhen, so liegt kein Grund vor, die bestehenden Grenzwerthe zu ändern. Dasselbe gilt auch für alle sonstigen von Ott gezogenen Schlüsse betr. die Acidität des Bieres. Die Bildung von Kohlensäure in Bier ist auf die Wechselwirkung zwischen den in der Würze anwesenden Phosphaten und der bei der Gährung entstehenden Kohlensäure, somit auf die Bildung von Dicarbonat zurückzuführen. Die Menge der gebundenen Kohlensäure hängt von dem Mengenverhältnis und der Art der anwesenden Phosphate, sowie der gebildeten freien und flüchtigen Säuren ab und ist um so grösser, je höher der Gehalt der Würze an secundärem Phosphat ist, und je weniger organische Säuren in der Würze enthalten sind.

Ueber die Grenze der Nachweisbarkeit von Malzsurrogaten im Bier; von E. Prior[1]).

Nachweis von Saccharin in Bier: Nach R. Rössing[2]) ist folgendes Verfahren als sehr zweckmässig erprobt: $^1/_2$—1 l Bier wird nach Zusatz von wenig Phosphorsäure in kleineren Antheilen mit etwa der gleichen Menge Aether anhaltend ca. $^1/_2$ Stunde lang durchgeschüttelt, der Aether bis auf einen geringen Rest abdestillirt, der letztere in einer flachen Schale verdunstet und das Extract im Wassertrockenschrank völlig ausgetrocknet. Ein vorheriger Zusatz von etwas gewaschenem und getrocknetem Sand ist dabei zu empfehlen. Man verreibt nun den Rückstand mehrmals sorgfältig mit geringen Mengen wasserfreien Aethers, filtrirt oder giesst von dem unlöslichen braunen Rückstande ab und fügt zu der ätherischen Lösung das gleiche Volum Benzin; darauf rührt man mit einem Glasstabe tüchtig durch und überlässt es kurze Zeit der Ruhe. Das filtrirte, bezw. klar von dem braunen, unlöslich abgeschiedenen, flockigen Niederschlage abgegossene Gemisch wird auf einem Uhrglase in kleinen Antheilen in geringer Wärme verdunstet und der hellgelbe Rückstand über Schwefelsäure in einen Exsiccator gestellt. Fast stets genügt diese Reinigung; in besonderen Fällen kann sie mühelos und rasch mit dem auf dem Uhrglase verbliebenen Extract wiederholt werden. Nach kurzer Zeit überzieht sich das Uhrglas bei Anwesenheit von Saccharin mit den weissen Krystallen desselben, deren Geschmack zur Genüge ihre Natur zu erkennen giebt. Das mit den Saccharinkrystallen überzogene Glas, mit einem gleichen überdeckt und verklebt, kann in zweckentsprechender Weise als corpus delicti aufbewahrt bezw. eingeliefert werden.

Ueber den Nachweis von Neutralisationsmitteln im Biere; von E. Spaeth[3]).

Furfurolbildung im Bier. Furfurol gelangt nach W. Windisch[4]) als Zersetzungsproduct der Pentosane durch das Kochen der Maische resp. Würze in das Bier. Verf. ist der Ansicht, dass es angebracht ist, die Sudhausarbeit möglichst zu verkürzen, da die den Geschmack des Bieres verschlechternde Furfurolbildung dadurch vermindert wird.

---

1) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1899, 701.
2) Ztschr. f. öff. Chemie 1899, No. 11. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 719. 4) ebenda S. 821.

Ueber die Ursachen von „Stench" im Biere. Nach den Untersuchungen von W. Frew[1]) giebt es zwei Arten von „Stench" im Biere, die sich durch einen sehr unangenehmen Geruch nach Schwefelwasserstoff charakterisiren. Die Krankheit, welche während der Hauptgährung auftritt, besteht in der Reduction von Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff ohne Vorhandensein von wilder Hefe. Sie wird hauptsächlich dann auftreten, wenn das Brauwasser sehr sulfatreich ist. Die zweite Art, der wirkliche „Burton Stench" ist durch das Auftreten von einer oder mehrerer Varietäten wilder Hefe bedingt. Die Krankheit tritt während der Nachgährung auf. Verf. ist es gelungen, eine solche Hefe, die er Saccheromyces foetidus I nennt, zu isoliren. Der Geruch scheint hier auf der Bildung von Fettsäuren und höheren Alkoholen zu beruhen. Nach den Versuchen des Verf. scheint für die Entwickelung dieser Krankheitserscheinungen starke Sulfatarmuth des Wassers günstig zu sein. Die Krankheit ist in Grossbritannien ziemlich verbreitet.

Darstellung sogenannten alkoholfreien Bieres. V. Lapp in Leipzig-Lindenau hat sich folgendes Verfahren patentiren lassen.

Geschrotenes Malz wird mit Wasser eingemaischt, allmählich auf 60° R. erhitzt, einige Zeit bei dieser Temperatur digerirt und dann gekocht. Die in der abgezogenen Würze noch befindliche Stärke verzuckert man durch wiederholte Behandlung der Würze mit frischbereiteter Diastaselösung bei 45° R., erhitzt darnach bis zum Kochen, unterhält dieses, während man der Würze reines Lupulin zusetzt, 15 Minuten lang und bringt nun die kochend heisse Flüssigkeit sofort in eine Centrifuge, in welcher sie mit Luft zerstäubt wird. Von den ausgeschiedenen Eiweissstoffen etc. befreit man die jetzt schaumige Würze durch Absetzenlassen in einem weiten, offenen Gefässe und nachheriger Filtration durch eine angeheizte Filterpresse, nachdem die schmutzige Schaumdecke zuvor entfernt worden war. Die noch heisse Würze muss hierauf abermals und zwar mit Kohlensäure zerstäubt werden, um eine weitere Abscheidung von verderblichen Stoffen zu bewirken. Nun kühlt man die Würze möglichst rasch bei 0° oder $^1/_2$° darunter ab, was eine letzte Ausscheidung von Ballaststoffen zur Folge hat, filtrirt bei 0° und sättigt schliesslich die klare Würze bei derselben Temperatur mit Kohlensäure.

Braga ist nach S. G. Cerkez[2]) ein von der unteren Volksklasse in Rumänien besonders während der heissen Sommermonate sehr gesuchtes Getränk und ein Produkt der alkoholischen und sauren Gährung der Hirse.

Untersuchung von Hopfen und Hopfenextract. Nach den Bestimmungen von Weichharz und Hartharz bezw. Petroläther- und Schwefelätherextract in Hopfen und in dem in Amerika vielfach gebrauchten Hopfenextract der New York Hop Extract Works stellt sich das Verhältniss von Hopfen und Hopfenextract wie 6 : 1, während durch die Praxis festgestellt ist, das 1 kg Hopfenextract 12 kg Hopfen zu ersetzen im Stande ist. Um die Ursache dieses Unterschiedes aufzuklären, hat E. Hantke[3]) eingehendere Untersuchungen angestellt. Es wurden dazu ein Californier und ein New-Yorker Hopfen von anerkannter Güte und das Hopfenextract obiger Werke benutzt und in denselben Wasser, Petrolätherextract, Wachs, Schwefelätherextract, Tannin und Asche bestimmt. Ueber die Methoden wird Folgendes mitgetheilt:

Wasser wird im Hopfen durch ungefähr 8 Stunden dauerndes Trocknen bei 100 bis 102° C. bestimmt, im Hopfenextract durch 24stündiges Trocknen nach Vermischen mit ausgeglühtem Sande. Zur Bestimmung des Petroläther-

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 298.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 29.
3) Chem. Ztg. 1899, 545.

extractes wird die Substanz, beim Extract wieder nach Vermischen mit Sand, 2 Tage bei 50° und dann 2 Tage im Exsiccator vorgetrocknet und dann im Soxhlet-Apparat mit Petroläther 8 bis 9 Stunden extrahirt. Der Petroläther wird abdestillirt und der Rückstand getrocknet. Der Petroläther muss aus Rohgasolin hergestellt werden, indem man zunächst die Fraktion bis 65° auffängt und dann aus dieser die bis 50° übergehenden Antheile abdestillirt. Der Petroläther muss ein spec. Gew. von 0,6616 bis 0,6620 bei 15° besitzen. Der Petrolätherrückstand wird mit 90 vol.-proc. Alkohol bei Zimmertemperatur digerirt und öfter umgeschüttelt, bis fast vollständige Lösung eingetreten ist, ungefähr einen Tag lang. Die Farbe der Alkohollösung giebt für den Analytiker, der viel solche Analysen auszuführen hat, Anhaltspunkte über die Herkunft des Hopfens. Frischer Pacific-Hopfen giebt gelbe bis goldgelbe, älterer rothe bis braungelbe Färbung, New-York- und Wisconsin-Hopfen mehr grünliche Farbentöne, die europäischen eine andere Nüance von grüngelb mit einem rothen Stiche. Der Rückstand der Alkohollösung ist reines Weichharz, das Gelöste Wachs. Das Hartharz wird durch weitere Extraction des mit Petroläther behandelten Hopfens mit wasserfreiem Schwefeläther gewonnen. Die Extraction dauert ungefähr 3 Stunden. Tannin im Hopfen und Hopfenextract bestimmt man durch Kochen mit 40 cc Wasser am Rückflusskühler während 5 Stunden und Auffüllen nach dem Abkühlen auf 500 cc und Filtriren. Von dem Filtrat werden 100 cc eingedampft und der Rückstand gewogen. Das übrige Filtrat wird nach der Methode von Eitner-Weiss durch präparirte Blösse filtrirt, welche das Tannin aufnimmt. In dem Filtrate wird wieder der Rückstand bestimmt; die Differenz ist Tannin. Im Biere ist diese Methode nicht anwendbar in Folge der grossen Verdünnung des Tannins. Hier wird die Titration mit Permanganat nach Schweder angewendet.

Die Untersuchung der obengenannten Hopfensorten und des Extractes nach diesen Methoden ergab ein Verhältniss an Petrolätherextract, reinem Weichharz und Gesammtharz von durchschnittlich 6:1, so dass also auch hiernach 1 kg Extract mit 6 kg Hopfen gleichwerthig wäre. Zur weiteren Klarstellung wurden je 500 g Bierwürze mit 5 g der beiden Hopfen, mit 1 g und 0,5 g Hopfenextract 2 Stunden lang gekocht, abgekühlt und auf das ursprüngliche Gewicht gebracht. Dann wurden die Würzen auf 4° R. abgekühlt und 1 Stunde auf dieser Temperatur belassen und durch ausgeglühten Asbest filtrirt. In dem ausgewaschenen und getrockneten Filterrückstand wurde Petroläther- und Schwefelätherextract bestimmt. Ferner wurde die filtrirte, klare Würze bei einer Temperatur unter 6° R. vergohren, wieder über Asbest filtrirt und die Aetherextracte bestimmt. Aus der Differenz dieser Extractmengen mit dem Gesammtextract des Hopfens bezw. Hopfenextractes lässt sich das im Bier verbliebene Hopfenharz bestimmen. Bestimmt man hierbei das Verhältniss von Hopfen zu Hopfenextract, so kommt man auf 12:1, wie es in der Praxis thatsächlich der Fall ist. Im Einzelnen zeigte sich noch, dass beim Kochen mit der Würze ein grosser Theil Weichharz in Hartharz übergeht. Diebessere Ausnutzung des Extractes erklärt sich aus der innigeren Berührung der Harze mit der Würze beim Kochen. Nach diesen Resultaten scheint eine Werthbestimmung des Hopfens für die Praxis durch Bestimmung des Gesammtätherextractes (Schwefeläther) und des durch Abkühlung und Gährung wieder abgeschiedenen Harzes möglich zu sein. Unter

Umständen könnte man auch das durch Gährung ausscheidende Harz, da es nur geringe Mengen sind, vernachlässigen.

Saazer *Hopfen* wurde von Keller[1]) untersucht. Derselbe fand: Wasser 9,90, äther. Hopfenöl 0,13; in Weingeist Lösliches 20,12, davon Harz 14,57; organische Stoffe und Asche des Weingeiströckstandes 11,24; in Wasser Lösliches 5,42, Gerbsäure im Wasserauszuge 2,52, Asche (kohlensäurefrei) 10,01, Kohlensäure in 100 Asche 8,41, Sand 0,91.

Die pilzfeindliche Wirkung des Hopfenöles, welche bei der Bierbereitung von Interesse ist, ist nach Th. Bokorny[2]) bedeutend geringer im Vergleich zu anderen ätherischen Oelen. In gesättigter Lösung 1:20000 konnten antiseptische Eigenschaften nicht mehr bemerkt werden, während bei anderen Oelen z. B. Terpentinöl, Nelkenöl, Thymianöl, Pfeffermünzöl in noch bedeutend grösseren Verdünnungen antiseptische Wirkungen erzielt wurden. Bekanntlich beruhen dieselben auf der Einwirkung der in den Oelen enthaltenen Phenole wie Eugenol, Thymol, Menthol etc.

Wein.

Neue Beobachtungen über die Entwicklung des aromatischen Princips durch alkoholische Gährung bei Gegenwart gewisser Blätter; von George Jacquemin[3]). In einer früheren Abhandlung hat der Verf. nachgewiesen, dass die Hefe durch eine von ihr abgesonderte Diastase die Spaltung gewisser in den Blättern des Apfelbaums, Birnbaums, der Weinrebe u. a. enthaltenen Glycoside hervorruft, wobei sich das den Geschmack der Frucht charakterisirende, aromatische Princip und Zucker bilden. In dem weiteren Verlauf seiner Untersuchungen hat er beobachtet, dass Blätter verschiedener Weinstöcke, die in Most ein und derselben Zusammensetzung eingetaucht wurden und unter dem Einfluss derselben Hefe gährten, Flüssigkeiten von verschiedenen Geschmack oder Bouquet lieferten. Bei dem Versuch, diese Beobachtungen bei der Weinbereitung zu verwerthen und hierdurch eine Verbesserung der Weine zu erreichen, fand Verf., dass durch den Zusatz von ganzen oder zerkleinerten Blättern zum Weinmost der Wein einen besonderen, an trockne Blätter erinnernden Geschmack erhielt, welcher z. T. das durch die Gährung entwickelte Bouquet verdeckte. Dieser anormale, aus dem unbrauchbaren Theil der Blätter stammende Geschmack konnte dadurch vermieden werden, dass sirupöse Extracte der verschiedenen Weinblätter, anstatt der Blätter selbst, verwendet wurden. Diese Extracte, welche die Glycoside des betreffenden Blattes enthalten, schmecken an und für sich unangenehm, so lange, bis durch die Gährung die Spaltung der Glycoside sich vollzieht. Als Verf. nun an Stelle der Blätter eine mässige Portion des Blattextractes in den Most vor Beginn der durch eine auserwählte Hefe bewirkten Gährung zufügte, erhielt er einen bedeutend verbesserten Wein.

Ueber eine neue Grundlage zur Beurtheilung gezuckerter (gallisirter) Weine; von Möslinger[4]).

Ueber Untersuchung und Beurtheilung von Tresterweinen; von Max Barth[5]).

Zur chemischen Charakteristik der Malagaweine; von Otto Leisel[6]).

Das Umschlagen der Weine besteht nach P. Kulisch[7]) darin, dass

---

1) Chem. Ztg. 1898, No. 11. 2) Allg. Brauer- u. Hopf-Ztg. 1898, 2999.
3) Compt. rend. 128, 369/371. 4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 93. 5) ebenda 106
6) Dissertation Regensburg 1898 bei J. Habel; d. Apoth.-Ztg. 1899, 532.
7) Weinbörse 1899, 56

ein bereits klarer Wein nach mehr oder weniger kurzer Zeit wieder trüb wird und absetzt. Da diese Erscheinung durch sehr verschiedene Ursachen bewirkt werden kann, ist es nicht möglich, ein radikales Gegenmittel anzugeben. Häufig beruht sie, namentlich bei alkoholarmen Weinen, auf Neubildung von Organismen. Eine andere, viel schlimmere Art ist die, dass der Wein bei Berührung mit Luft oft in wenigen Stunden milchig trüb wird und einen schleimigen Bodensatz giebt. Die frühere Behandlungsweise, solche Weine mit Luft in ausgiebigster Weise zusammenzubringen, ist nicht zu empfehlen, da dadurch der Wein überhaupt mehr oder weniger zerstört wird. Starke Schwefelung hilft nicht in allen Fällen; das Pasteurisiren wirkt besser. Auch die bei Rothweinen auftretende ähnliche Krankheit, bei der auch die Farbe zerstört und der Geschmack bitter wird, lässt sich durch Pasteurisiren vollständig beseitigen.

Zur Beseitigung des Schimmelgeschmackes und Schimmelgeruches aus dem Wein wird von Kulisch[1]) die Anwendung von etwa haselnussgrossen Stückchen Holzkohle (500 bis 1000 g auf 100 l Wein) empfohlen. Nachdem dieselbe 6 bis 8 Wochen im Fass verblieben und während dieser Zeit wöchentlich einmal mit einer Kette oder mit einer Rührlatte aufgeschlagen worden ist, kann der Wein abgestochen werden. Bei einem stark schimmeligen Rothwein wurde der Beigeschmack beseitigt, die Farbe hatte nicht wesentlich gelitten, das Bouquet war beeinträchtigt. Auch hartnäckige Trübungen, sowie der sogen. Rappen- oder Kannengeschmack gewisser Weine können mit dem angeführten Mittel beseitigt werden.

Das Vorkommen von lebenden Organismen, insbesondere von lebenden Hefen in fertigen Weinen; von Julius Wortmann[2]).

Beiträge zur Chemie des Weines und der Weinanalyse; von Maximilian Ripper[3]).

Die Bestimmung des Weinextractes; von A. Cellerin[4]). Der Apparat ähnelt dem, den Duclaux für die Bestimmung der Milchtrockensubstanz angegeben hat. Der engere Schenkel eines U-Rohres ist mit einem Liebig'schen Kugelapparat verbunden der Schwefelsäure enthält, der weitere enthält ein Stück Schwamm. Das U-Rohr taucht in ein Wasserbad und wird von einem Luftstrom durchstrichen. Der Schwamm wird vorher gewaschen und mit dem Apparate getrocknet. Alsdann führt man 10 cc Wein ein, comprimirt den Schwamm mit einem Glasstabe damit er allen Wein einsaugt zieht ihn dann mit einem umgebogenen Platindraht wieder auseinander und trocknet 7¹/₂ Stunden lang im Wasserbade bei 80° unter Durchleiten von trockner Luft. Das Verfahren vermeidet jeden Verlust an Glycerin und liefert nahezu übereinstimmende Werthe mit der Extractbestimmung im Vacuum, welche 3¹/₂ Tage in Anspruch nimmt.

Zur Bestimmung der Trockensubstanz im Glycerin und glycerinhaltigen Extracten schlägt G. Benz[5]) vor, einen Fettextractionskolben zu benutzen. Die Höhe desselben soll 75 mm, die lichte Weite des Kolbenhalses 30 mm betragen. Derselbe wird mit einer Glaskappe bedeckt, die auf dem Rande des Kölbchens aufsitzt,

---

1) Centralbl. f. Bacteriolog. etc. II, 1899, 163.
2) Landw. Jahrbücher 1898, 631. 3) Ztschr. landw. Versuchswesen Oesterr. 1899, 12. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 674.
4) Rev. intern. fals. 1898, 126. Chem. Centralbl. 1898, II, 611.
5) Zeitschr. f. anal. Chem. 1899, S. 436.

aber die Oeffnung nicht verschliesst, sodass Wasser und Alkoholdämpfe entweichen können. In Ermangelung eines Fettkölbchens kann auch ein Becherglas von derselben Höhe, das mit entsprechender Kappe versehen ist, benutzt werden. Als Grund hierfür giebt Verf. folgende interessante Thatsache an: Gantter[1]) hatte bereits experimentell bewiesen, das Glycerin weder mit Wasser noch mit Alkoholdämpfen bei 100 ° C. sich verflüchtigt, sondern erst dann, wenn alles Wasser und Alkohol verjagt ist. Benz erklärt den Vorgang nun dadurch, dass die Verflüchtigung des Glycerins kein eigentlicher Destillationsvorgang, sondern vielmehr einer Sublimation zu vergleichen sei. Trocknet man nämlich Glycerin bei 100° in einem gewöhnlichen unverschlossenen Kochkolben, so sieht man an der Wandung desselben keinen Beschlag, solange das Wasser noch nicht vollständig verdampft ist, sobald dies aber geschehen, bemerkt man, dass nach einiger Zeit der Bauch des Kölbchens sich mit einem äusserst zarten Hauch beschlägt, der sich bei fortgesetztem Trocknen in den Hals des Kölbchens zieht und schliesslich über den Rand desselben hinausgeht. Je niedriger dass Gefäss ist, in dem das Trocknen vorgenommen wird, um so grösserer Verlust wird natürlich eintreten. Es ist daher leicht erklärlich, warum es nicht gelingt, Glycerin und glycerinhaltige Extracte in flachen Schaalen bei 100 ° C. zum constanten Gewicht zu bringen und dieselben daher vollständig dazu ungeeignet sind. Benutzt man das von Benz beschriebene Fettkölbchen mit Kappe, so wird constantes Gewicht nach fünfstündigem Trocknen erreicht.

Zur Ungarweinfrage äusserte sich B. Fischer[2]), dass neuerdings *gesüsste Ungarweine mit auffallend hohem Extractgehalt* in den Handel gelangen, ohne dass es bisher möglich war, das Material zu ermitteln, welches diesem Extractgehalt hervorruft. Von ungarischen Medicinalweinen verlangt Verf., dass sie traubensüss, d. h. ohne Zuckerzusatz hergestellt sind, von den übrigen Ungarweinen, dass dieselben dem ungarischen Weingesetz entsprechen.

Die Chloride in Weinen, Apfelweinen und Bieren bestimmt Loubiou[3]) auf folgende Weise. Er versetzt 50 cc Wein mit einer Dikaliumchromatlösung 1 : 2, fügt 5 g Bleidioxyd hinzu und filtrirt nach dem Umschütteln; 26,5 cc des Filtrats werden mit Normalsilberlösung titrirt und der gefundene Chlorgehalt auf Kochsalz berechnet. Bei Obstweinen nimmt Verf. 60 bis 70 cc, fügt 6 bis 7 g Bleidioxyd hinzu, schüttelt um, filtrirt. 50 cc vom Filtrat versetzt er mit 3 cc derselben Dikaliumchromatlösung, filtrirt wieder und 26,5 cc des Filtrats werden mit Normalsilberlösung titrirt.

Ueber das natürliche Vorkommen von grossen Mengen von Chlorkalium und Chlornatrium in dem Saft der Trauben und in

---

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1899, Bd. 34, S. 423.
2) Jahresbericht d. Unters.-Amts Breslau 1898.
3) Pharm. Centralh. 1899.

Weinen aus Salzgegenden von Oran. E. Boujean[1]), der beauftragt war, festzustellen, ob Wein mehr als 0,607 g gebundenes Chlor im Liter natürlich enthalten könne, da in Frankreich nach dem bisherigen Gesetze Weine, die mehr als 0,607 g Chlor enthalten, als Fälschungen angesehen werden, hat an den Ufern der Salzseen von Oran: Misserphin, Bou-Yor-Cor, Quate-Chemins, Saint Cloud und La Senia wachsenden Trauben und an dem aus solchem Trauben gewonnenen Most den Gehalt an Chlor ermittelt. Von 28 Proben, die Verf. in dieser Hinsicht geprüft hat, ergaben nur 2 einen niederen Gehalt an Chlor, die eine enthielt 0,315 g und war einer Gegend entnommen, die 15 km von den Salzseen entfernt war, während die andere mit 0,582 g Chlor aus sehr stark gewässerter Gegend (Habra Macta) stammte. Ausser dem Chlorgehalt wurde in den Trauben und in dem Wein auch der Kalium- und Natriumgehalt, sowie die Menge der Phosphorsäure ermittelt. Aus den in der verschiedensten Weise angestellten Versuchen ergiebt sich, dass Chlornatrium und Chlorkalium leicht von der Traube absorbirt wird und erklärte sich so die grosse Menge, die davon in dem Traubensaft enthalten ist und die in dem Wein nach der Gährung des Mostes verbleibt. Es kann also ein zu hoher Chlorgehalt im Wein nicht allein ausschlaggebend sein, den Wein als Falsificat zu bezeichnen.

Einige Mittheilungen über die Weinsäurebestimmung von Halenke-Möslinger in der Fassung der Reichsvorschriften für die Untersuchung des Weines; von P. Kulisch, P. Kohlmann und M. Höpner[2]).

Ueber die Veränderung des Säuregehaltes der Weine während der Gährung und Lagerung; von P. Kulisch[3]).

Bestimmung der Aepfelsäure im Wein. Die Aepfelsäure kann nach A. Hilger und H. Ley[4]) quantitativ mittelst Palladiumchlorür bestimmt werden. Die Bestimmung beruht darauf, dass alkalische Palladiumchlorürlösung bei 10 Minuten langem Kochen von der Aepfelsäure zu Metall reducirt wird, während andere Säuren dies nicht thun. Das reducirte Metall wird in Allihn'schen Asbestfilterröhren gesammelt und gewogen. Zur Bestimmung der Aepfelsäure in Weinen ist es nöthig, das Glycerin vorher zu entfernen, da dasselbe ebenfalls Palladiumchlorürlösung reducirt. Es empfiehlt sich, den Wein auf die Hälfte seines Volums einzudampfen, die Säuren mittelst Bleiacetat zu fällen und aus dem abgetrennten Niederschlag dieselben mittelst Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff wieder frei zu machen.

Der Nachweis von Citronensäure im Wein gelingt nach R. Kunz[5]) sicher und einwandsfrei auf nachstehende Weise: 50 cc

---

1) Compt. rend. 126. 1275. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 1145. u. 1899, 6. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1898, 448.
3) Weinbau u. Weinhandel 1899, 82. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 676. 4) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 795.
5) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsmittel u. s. w. 1899. No. 9.

Wein werden mit 5 cc einer 20 %igen Bleiacetatlösung versetzt. Der Niederschlzg wird mittelst der Saugpumpe abfiltrirt, gründlich gewaschen, dann mit ca. 50 cc Wasser gut angerührt und durch Zufügen von 3 cc einer 20 %igen Lösung von reinem krystallisirten Natriumsulfid entbleit. Die dabei gewöhnlich entstehende Trübung klärt sich leicht auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure. Nach dem Abfiltriren des Bleisulfids dampft man die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein. Der Rückstand wird mit möglichst wenig Wasser in ein kleines Becherglas gebracht, mit Ammoniak vorsichtig schwach alkalisch gemacht, darauf das doppelte Volumen Chlorammonlösung zugefügt und die vorhandene Weinsäure durch Chlorcalcium gefällt. Nach gründlichem Umrühren und Reiben mit dem Glasstabe lässt man am besten zur möglichst vollständigen Abscheidung der Weinsäure über Nacht stehen. Durch das Zufügen von Chlorammonium im grossen Ueberschuss wird die Fällung der Citronensäure durch Chlorcalcium verhindert. In der vom Calciumtartrat abfiltrirten Flüssigkeit findet sich daher etwa vorhandene Citronensäure vor. Kocht man diese Lösung längere Zeit hindurch, so scheidet sich dann auch die Citronensäure als Calciumcitrat aus. Anderenfalls kann man auch das von der abgeschiedenen Weinsäure befreite Filtrat mit Alkohol ausfällen, den gut mit Alkohol gewaschenen Niederschlag in Salzsäure lösen, dann mit Ammoniak vorsichtig alkalisch machen und zum Sieden erhitzen. Der letztere Vorgang ist deshalb empfehlenswerth, weil die Fällung des Calciumcitrates erleichtert wird, nachdem das überschüssige Chlorammonium entfernt ist. Zur Identifizirung des Calciumcitrates prüft man den entstandenen Niederschlag mikroskopisch auf seine Krystallform. Der citronensaure Kalk bildet weinsteinförmige Einzelkrystalle oder Aggregate, welche auf der Seite liegend garbenförmig gestaltet sind, oder auch vielstrahlige Sternchen, während der weinsaure Kalk vorherrschend nach einem Prisma entwickelte Krystalle rhombischen Systems bildet.

Ermittelung des Essigstiches der Weine. Für Weine mit grösseren Mengen flüchtiger Säuren giebt Ch. Durand[1]) folgendes Verfahren an:

20 bis 25 cc Wein werden unter den für bacteriologische Untersuchungen gebräuchlichen Vorsichtsmaassregeln in sterilisirte Erlenmeyer-Kolben gebracht und unter Watteverschluss 4 Tage im Brütschrank bei 25 bis 28° C. gehalten. Eine Controlprobe wird durch Erhitzen bis nahe zum Siedepunkt sterilisirt. War der Wein gut, so bleibt er klar, anderenfalls wird er trübe, riecht nach Essig, und Essigbacterien lassen sich in ihm nachweisen. Gute französische Weine sollen nur ein Zehntel der Gesammtsäure an flüchtigen Säuren enthalten, während sie bei den billigen Sorten aus Algier und Tunis bis zu einem Drittel der Gesammtsäure steigen. Nur 7 unter 50 Sorten von diesen Weinen hielten obige Prüfung aus.

Ueber die Grenzen des zulässigen Gehaltes an schwefliger Säure im Weine. E. Ludwig[2]) stellte eine Reihe von Gutachten

1) Chem. Ztg. 1899. Rep. 30. 2) Oesterr. Chem. Ztg. 1899, S. 33

zusammen, die vom österreichischen Ackerbauministerium von Versuchsstationen über die Frage verlangt wurde, ob und inwiefern es nothwendig wäre, bei der Beurtheilung der Weine den Gehalt an schwefliger Säure vom hygienischen Standpunkte in Betracht zu ziehen. Ein neuerdings eingeholtes Gutachten der medicinischen Facultät in Wien stellt sich auf den Standpunkt des früher (März 1897) abgegebenen und erklärt, dass zwischen freier und an Aldehyd gebundener schwefliger Säure unterschieden werden muss. Die zulässige Grenze an freier schwefliger Säure wird zu 8 mg SO_2 im Liter festzusetzen sein. Medicinalweine sollen völlig frei von schwefliger Säure sein. In Bezug auf die an Aldehyd gebundene schweflige Säure wird vorgeschlagen, nur solche Weine zum Consum zuzulassen, welche nicht über 200 mg SO_2 an Aldehyd gebunden, im Liter enthalten.

Zum Nachweis von Fluor im Wein giebt G. Paris[1]) folgende Methode an: Die Asche von 50 cc Wein wird in einem Platintiegel gesammelt, mit etwas gefällter Kieselsäure und 0,5—1 cc conc. Schwefelsäure versetzt. Darauf schliesst man den Tiegel mit seinem Deckel, an dessen convexer Seite ein Tropfen Wasser hängt und bringt in den Deckel kaltes Wasser zum Abkühlen der aus dem Inhalt des Tiegels entwickelten Dämpfe. Nun erwärmt man den Tiegel durch eine sehr kleine Flamme 5 Minuten lang, lässt abkühlen, und bringt den am Tiegeldeckel hängenden Tropfen vorsichtig auf ein Deckgläschen, auf dessen Mitte eine dünne Schicht Canadabalsam gleichmässig ausgebreitet ist. Man fügt schnell 2—3 Krystalle Kochsalz hinzu und prüft nach $^1/_2$—1 Stunde unter dem Mikroskop. War Fluor im Wein vorhanden, so erkennt man bei gewöhnlichem Lichte die hexagonale Form des Natriumhydrofluorsilikats. Bei polarisirtem Licht kann man in den prismatischen Krystallen, welche der Achse des Prismas gleichlaufend sind, die parallele Lage erkennen, indem man nämlich Auslöschung beobachtet, wenn die Achsen besagter Prismen parallel der einen Hauptsection des Nikols sind. Eine Vergrösserung von 1:100 erwies sich immer als ausreichend. Die Reaction tritt noch ein bei Gegenwart von 0,0051 g Fluor im Liter.

Antifermentin, zur Weinconservirung bestimmt, welche Anwendung jedoch unstatthaft ist, besteht nach Portele[2]) procentisch aus: 40,6 Monokaliumsulfat, 15,8 Kaliumfluorid, 16,68 Natriumfluorid, 9,58 Ammoniumfluorid, 1,66 Fluorwasserstoff, 16,48 Wasser und Verunreinigungen.

Nachweis des Quecksilbers in den Producten der mit quecksilberhaltigen Flüssigkeiten behandelten Weinstöcke; von Léo Vignon und J. Perraud[3]). In neuerer Zeit ist das Sublimat zur Bekämpfung verschiedener Krankheiten des Weinstocks, besonders der „black roth" genannten, empfohlen worden. Verff. haben Weinstöcke, die von der letztgenannten Krankheit befallen waren, mit sublimathaltigen Flüssigkeiten folgender Zusammensetzung behandelt: 1. $CuSO_4$ 2 kg, Weisskalk 2 kg, $HgCl_2$ 100 g, Wasser 100 l, 2. $CuSO_4$, Weisskalk und Wasser ebenso, $HgCl_2$ 50 g, 3. $HgCl_2$ 50 g, Stärke 500 g, Wasser 100 l und haben dann die Trauben und die aus diesen bereiteten Weine, die Hefen und die Trester auf ihren Hg-Gehalt untersucht, weil bei der Giftigkeit der Quecksilbersalze ein Uebergang dieser in merklicher Menge

---

1) Chem. Ztg. 1899, S. 685. 2) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1899, S. 442. 3) Compt. rend. 128, 830—833.

in den Wein die Anwendung der sublimathaltigen Lösungen zur Bekämpfung der Krankheiten des Weinstockes von vornherein ausgeschlossen hatte. Die Analysen ergaben, dass die Gährungsproducte der mit den 3 sublimathaltigen Flüssigkeiten behandelten Trauben nur derart minimale Mengen Hg enthielten, dass der Genuss dieser Weine vollkommen ungefährlich wäre. Ist auch vom Standpunkt der Hygiene aus gegen die Verwendung des $HgCl_2$ zur Bekämpfung der Krankheiten des Weinstocks nichts einzuwenden, so übt doch andererseits das Sublimat auf das Wachsthum des Weinstocks, wie die Verfasser bei ihren Versuchen beobachtet haben, auf die Dauer einen solch schädlichen Einfluss aus, dass die Sublimatbehandlung des Weinstocks unbedingt zu verwerfen ist. Im Anschluss an diese Abhandlung äussert sich Berthelot betreffs der letzten Schlussfolgerung der Verfasser zustimmend, weist aber im übrigen darauf hin, dass auch ganz geringe Mengen Hg in Nahrungsmitteln, die lange Zeit hindurch täglich genossen werden, schliesslich gefährlich werden können.

Die Frage, warum die entfärbten Rothweine durch Säuren wieder roth werden wurde von P. Carles[1]) erörtert.

An der Farbe des Rothweines sind drei Farbstoffe betheiligt: ein blauer, ein rother und ein gelber. Das Verhältniss, in welchem diese Farbstoffe in den Trauben vorhanden sind, ist nach der Art und dem Reifezustand derselben verschieden. Die Löslichkeit und Beständigkeit dieser Farbstoffe verändert sich ebenfalls; einen günstigen Einfluss in dieser Hinsicht üben Weinsäure und Gerbsäure aus, während Eisensalze und zu reichlicher Sauerstoff- bezw. Luftzutritt nachtheilig auf die Farbe einwirken. Auch nach der Gegend, welcher die Trauben entstammen, sind die Mengenverhältnisse dieser Farbstoffe in den Weinen verschieden. Der gelbe Farbstoff, welcher in verhältnissmässig geringer Menge vorhanden ist, ist der beständigste: er wird durch organische Säuren wenig verändert, durch starke Mineralsäuren wird er hingegen in Roth übergeführt. Behandelt man Rothwein mit Gelatine, Caseïn oder ähnlichen Stoffen, so wird zuerst der gerbstoffreichste und mehr Eisen enthaltende, d. i. der blaue Farbstoff aufgenommen, dann folgt der rothe und zuletzt der gelbe. Bei der Einwirkung von Thierkohle findet ein ähnlicher Vorgang statt. Der gelbe Farbstoff lässt sich durch Eiweissstoffe wie durch Thierkohle nur sehr schwer entfernen, daher nehmen die entfärbten Rothweine, wenn sie auch nur Spuren dieses gelben Farbstoffes enthalten, auf Zusatz von Mineralsäuren die rothe Farbe wieder an. Wird den Weinen durch Zusatz einer genügenden Menge sehr reiner Thierkohle auch der gelbe Farbstoff vollständig entzogen, so wird die rothe Farbe durch Schwefelsäure oder Salzsäure nicht wieder hervorgerufen.

Nachweis von Lakritzen in Wein. Eine Verfälschung von Wein mit Lakritzen lässt sich nach G. Morpurgo[2]) durch den Nachweis von Ammoniak und Glycyrrhizin leicht entdecken. Zur Prüfung auf Ammoniak bringt man in einen Erlenmeyer'schen Kolben 3—4 g gebrannter Magnesia, fügt 20 cc des zu untersuchenden Weines hinzu und befestigt mittelst eines Stopfens einen Streifen angefeuchtetes rothes Lackmuspapier an der Oeffnung des Kölbchens. Bei Gegenwart von Ammoniak bläut

1) L'Union pharmaceutique 1898, 389.
2) Giornale di Farmacia de Trieste.

sich das Reagenspapier nach Verlauf einer Minute. Durch gelindes Erwärmen der Mischung wird die Reaction beschleunigt. Zum Nachweis des Glycyrrhizins verdampft man 100—200 cc des Weines, den man mit Citronensäure angesäuert hat, unter Zusatz von Talkum zu einer breiigen Masse, nimmt den Rückstand mit Alkohol von 80 Volumprocent auf, lässt einige Stunden stehen, filtrirt und verdampft das Filtrat auf ein geringes Volumen. Den Rückstand löst man in Alkohol, filtrirt und setzt das doppelte Volumen Aether hinzu. Enthielt der Wein Lakritzen, so trübt sich die Mischung, und es scheiden sich nach und nach süss schmeckende, in Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe lösliche Flocken aus.

Oswald Niers Weinmost ist laut Annonce ein durch Schwefeln haltbar gemachter Weinmost. Heinze[1]) fand in demselben 244 mg gesammtschweflige Säure, 3,8 mg freie schweflige Säure, 240,2 mg an Aldehyd gebundene schweflige Säure und 28,8 mg Alkohol. Der Most wurde von H. beanstandet.

Alkoholfreie Traubenweine der Gesellschaft Neckar in Worms untersuchte P. Süss[2]). In 100 cc Wein waren enthalten g:

	Weiss	Roth
Spec. Gew. bei 15° C.	1,0588	1,0525
Alkohol	Spuren	Spuren
Extract	15,416	13,568
Asche	0,348	0,360
Phosphorsäure	0,029	0,025
Freie Säure (Weinsäure)	0,892	1,065
Flüchtige Säure (Essigsäure)	0,006	0,046
Glycerin	Spuren	Spuren
Zucker v. d. Inversion	11,590	9,760
Zucker n. d. Inversion	11,510	9,690
Gesammtstickstoff	0,117	0,108
Kaliumsulfat im Liter	—	0,154

Die Bezeichnung „Wein“ trifft nicht zu, denn Wein ist nach dem Gesetze das durch alkoholische Gährung aus dem Safte der Weintrauben hergestellte Getränk.

Zur Kenntlichmachung von Kunstweinen schlägt Liebermann[3]) den Zusatz von 1 g Phenolphtaleïn pro Hektoliter Tresterwein vor. Bei der Alkalisirung des Weines mit Soda soll die bekannte Rothfärbung eintreten. Bei Rothwein tritt bei Anwesenheit von Phenolphtaleïn auf Sodazusatz eine violettrothe Färbung ein, welche durch starke Verdünnung mit Wasser noch auffälliger gemacht wird. Im Zweifelsfalle wird Ausfällung des Weines mit Bleiessig und Alkalisirung der filtrirten Flüssigkeit mit Sodalösung empfohlen, worauf bei Anwesenheit von Phenolphtaleïn ein lebhafter rosarother Niederschlag entsteht. Bertschinger und Holzmann[3]) haben diese Reactionen durchgeprüft und gefunden, dass der directe Nachweis mittelst Soda unsicher ist, derjenige nach Behandlung mit Bleiessig dagegen scharf ausfällt und sogar in einer Mischung des phenolphtaleïnhaltigen Kunstweines mit der vierfachen Menge von gewöhnlichem Wein noch möglich ist. Weit intensiver noch tritt die Färbung auf bei Anwendung der unten zu besprechenden Prüfung nach Caseneuve. Selbstverständlich ist dieses Ver-

1) Jahresber. d. städt. Untersuchungsamtes Dresden 1898, S. 14.
2) Pharm. Centralh. 1899, S. 529.
3) Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, No. 29.

fahren der „Denaturirung" mit Phenolphtaleïn bei allen Arten von Kunstwein anwendbar, dasselbe lässt sich aber, wie die Verfasser erprobt haben, auch bei dem Material zur Herstellung von Kunstwein (Trockenbeeren, Weinmostextract und dergleichen) durchführen. Ueber Beimischung von Phenolphtaleïn zu Trockenbeeren und dessen Nachweis in dem daraus dargestellten Kunstwein machte Caseneuve[1]) den Vorschlag, an vier Stellen eines Sackes von 100 kg Raisins secs je eine Lösung von 2 g Phenolphtaleïn in 100 cc Alkohol einzuspritzen. In dem daraus hergestellten Kunstwein könne, auch wenn er mit 4 Th. Naturwein koupirt sei, das Phenolphtaleïn nachgewiesen werden und zwar auf folgende Weise: 10 cc Wein werden mit 20 cc Benzol (nicht Benzin) geschüttelt und 10 cc von dem Benzol mittelst Pipette auf ammoniakalisches Wasser gebracht und geschüttelt, wobei sich das Wasser röthet. Auch dieses Verfahren ist nach den Verfassern gut brauchbar. Bei Mischung mit mehr Naturwein als 1 + 5 wurde die Reaction allerdings unsicher. Nach dreimonatlicher Lagerung gab dieser Kunstwein immer noch die Reaction auf Phenolphtaleïn, indessen etwas schwächer als unmittelbar nach der Gährung. Die Grenze der wahrnehmbaren Rothfärbung lag dieses Mal bei einer Mischung von 1 Th. Kunstwein mit 4 Th. gewöhnlichem Wein.

Einen Beitrag zur Kenntniss der Obst- und Beerenweine lieferten J. Formánek und O. Laxa[2]), welche eine grössere Anzahl dieser Weine untersuchten. Von den zur Erkennung der Obstweine in Traubenwein bisher vorgeschlagenen Methoden halten sie nur die von Kulisch und von F. F. Mayer angegebenen bis zu einem gewissen Grade für brauchbar. Ersterer legte Gewicht darauf, dass die Obstweine hauptsächlich Aepfelsäure und nur kleinere Mengen Weinsäure und weinsaurer Salze enthalten. Mayer untersuchte die auf Zusatz von Ammoniak nach 12 Stunden entstandenen Krystalle, von welchen die Verff. zahlreiche Abbildungen geben. Das Verfahren ist vielleicht nicht für alle Weinarten anwendbar, dürfte jedoch in vielen Fällen ein guter Behelf zur Beurtheilung der Weine sein. — Bei rothen Beerenweinen ist die Bestimmung des Farbstoffes wichtig. Sämmtliche rothen Traubenweine, genau mit verdünntem Ammoniak neutralisirt, zeigen im rothen Felde des Spectrums zwei ungleich starke Absorptionsstreifen bei λ 643 und λ 565. Rothe Obstweine, ebenso behandelt, zeigen diese Absorptionsstreifen nicht, sondern einen verwaschenen Streifen mehr nach rechts.

Chemische Zusammensetzung des Palmenweines. Zur Analyse kam ein Palmenwein aus Beni-Asciur; es war eine milchige, süss und säuerlich schmeckende Flüssigkeit, welche beim Schütteln und Erwärmen stark schäumte. Lackmuspapier wird geröthet und Fehling'sche Lösung stark reducirt. Die Eigenschaften des isolirten Osazons entsprechen dem der Rhamnose. Die Analyse ergab nach Martelli[3]):

Acidität der Flüssigkeit (als Weinsäure):	0,446 %
Wasser und bei 100° C. flüchtige Bestandtheile . .	89,310 „
Reducirende Zucker (Dextrose)	3,299 „

1) Les vins de raisins secs 1896, Lyon.
2) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- und Genussm. 1899, S. 401.
3) Chem.-Ztg. 1899, Rep. 177.

Nicht reducirende Zucker	3,313 %
Proteïnsubstanzen	0,015 „
Andere organische Substanzen	3,710 „
Asche	0,353 „

Spirituosen.

Der Begriff Cognac, bezüglich dessen in den Kreisen der Nahrungsmittelchemiker bekanntlich nicht immer Uebereinstimmung der Ansichten herrscht, wurde durch ein Gutachten der Wiener Handels- und Gewerbekammer dahin erläutert, dass man unter Cognac ein Weindestillat verstehe, dessen Güte sich nach der Provenienz des Weines richtet; ein Getränk dürfe man noch als Cognac bezeichnen, wenn zumindest mehr als die Hälfte eines Weindestillates vorhanden sei [1]).

Cognac, echte Destillate, untersuchte M. Mansfeld [2]) und fand:

	St. Georges	ohne Bezeichnung	Fine Champ. J. Denys, Henry Mounier & Cie.	Südbahn	ohne Bezeichnung
Alkohol Vol. %	41,77	45,05	44,87	46,29	51,74
Extract g in 100 cc	1,1088	0,9324	1,2276	2,1952	1,4824
Freie Säure (Essigsäure)	0,0360	0,0540	0,0150	0,0420	0,0600
Aldehyde (Acet.-Ald.)	0,0076	0,0067	0,0056	0,0054	0,0103
Furfurol	0,0506	0,0005	0,0006	0,0006	0,0005
Höhere Alkohole (Amyl-Alkohol)	0,0921	0,0620	0,1023	0,1072	0,1427
Ester (Essigsäure-Aethyläther)	0,0018	0,0416	0,0239	0,0320	0,0543

Ein Zusatz von Stärkezucker zu Cognac ist nach Omeis [3]) zu beanstanden, weil durch diesen Zusatz in den Cognac Stoffe gelangen, welche diesem fremd sind.

Ueber den Nachweis des Methylalcohols in Spirituosen; Gegenwart dieses Alkohols in den Tresterbranntweinen; von A. Trillat [4]). Die zum Nachweis des Methylalkohols im Aethylalkohol ausgearbeitete Methode [5]) ist in folgender Weise abgeändert worden: 50 cc des zu untersuchenden Likörs werden mit der gleichen Menge Wassers verdünnt, mit 8 g Kalk versetzt und aus einem Destillirkolben mit Kugelaufsatz fractionirt. Man sammelt die ersten 15 cc des Destillats, verdünnt sie auf 150 cc, fügt 15 g Kaliumbichromat und 70 cc verdünnte H_2SO_4 (1 : 5) hinzu und destillirt nach einer Stunde. Handelt es sich um Absinth oder um einen anderen Likör, der durch Wasserzusatz getrübt wird,

1) Wien. Fr. Pr. v. 16. August 1899.
2) Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, S. 77.
3) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. u. s. w. 1899, 9.
4) Compt. rend. 128, 438—440. 5) Dies. Bericht 1898, S. 287.

so verdünnt man 50 cc desselben mit der gleichen Menge Wassers, setzt 2—3 g gelöschten Kalks hinzu, filtrirt über Thierkohle und unterwirft die klare, farblose Flüssigkeit, wie oben beschrieben, der Destillation. Die Condensation des Destillationsproductes mit Dimethylanilin und die Oxydation der Base erfolgt in der gleichen Weise, wie sie in der ersten Abhandlung beschrieben ist. Bei der Anwendung dieser Methode auf eine grosse Anzahl verbreiteter Spirituosen: Rum, Arrac, Kirsch, Absinth, Cognak, Trester- und Hefenbranntweine etc., stellte es sich heraus, dass die guten Marken dieser Spirituosen **keinen Methylalkohol enthalten, während** zu billigem Preise verkaufte Handelsmarken, vor allem Absinth, Kirsch und Rum, wie sich aus der Menge des gefundenen Methylalkohols berechnen liess, mit 5—15 % denaturirtem Spiritus verfälscht waren. Im Gegensatz zu Rum und Cognac, deren Originalmarken bei einer eingehenden Untersuchung niemals auch nur Spuren von Methylalkohol enthielten, liess dieser Alkohol sich in einigen Proben von Tresterbranntweinen in einer Menge von etwa 0,25 % nachweisen. Daraus, dass die Tresterbranntweine durchaus nicht alle Methylalkohol enthalten, geht hervor, dass dieser kein absolut nothwendiger Bestandtheil der Branntweine ist. Sein Vorkommen liesse sich vielleicht auf mangelhafte Destillation zurückführen.

Zum Trillat'schen Nachweis von Methylalkohol in Aethylalkohol; von Jul. Wolff [1]). Verf. empfiehlt zum Nachweise von Methylalkohol in Aethylalkohol folgendermaassen zu verfahren:

15 g gepulvertes Kaliumdichromat werden in 130 cc Wasser gelöst, 70 cc 20 %ige Schwefelsäure und 10 cc des zu prüfenden Alkohols hinzugefügt. Nach 20 Minuten wird destillirt, die ersten 25 cc des Destillates werden verworfen und sodann 100 cc aufgefangen. Von letzteren giebt man 50 cc in ein Stöpselglas, fügt 1 cc Dimethylanilin mit der entsprechenden Menge Essigsäure hinzu und führt die Condensation bei 15—18° aus, welche in 24 Stunden beendet ist. Der Inhalt des Glases wird in einen kleinen Kolben übergeführt, dann werden eine Stücken Bimstein, einige Tropfen Phenolphthaleïnlösung und noch 33 cc Sodalösung (160 g kryst. Soda im Liter) hinzugegeben, bis eben Rothfärbung eingetreten ist. Nun werden zur Verjagung des Dimethylanilins 30 cc abdestillirt und zum Destillationsrückstande 25 cc Wasser, 1 cc Essigsäure und Bleisuperoxyd gegeben. Auf diese Weise soll noch 1 Th. Methylalkohol in 1000 Th. Alkohol nachgewiesen werden können. Zum Nachweise noch kleinerer Mengen werden 100 cc Alkohol unter Anwendung eines Kolonnenapparates destillirt und die ersten 10 cc des Destillates weiter geprüft.

Versuche über eine maassanalytische Bestimmung der Alkohole, namentlich des Fuselöles im Branntwein; von Franz Adam [2]). Die Methode beruht auf der Umsetzung der Alkohole mit Acetylchlorid zu Estern und Salzsäure.

Anisonka oder Anasonlija, ein im serbisch-türkischen Grenzgebiete viel consumirtes Getränk, wird nach Ziga und Majstorović [3]) aus Obstbranntwein (100 kg) und Anis (3—5 kg Sem. Anis. vulg.) durch Destillation bereitet. In 30 Proben fanden sie im Mittel 40,85 % Alkohol, 0,101 % Extract,

---

1) Annal. Chim. anal. 1899, 183; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1899, 951. 2) Oesterr. Chem. Ztg 1899, 241; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 951. 3) Chem. Ztg. 1899, S. 770.

0,092 % Säure, 0,010 % Mineralstoffe und ein spec. Gew. von 0,9498. Das Extract enthielt Anethol und die flüssigen Antheile des Anisöles neben Terpen.

Ueber die Herstellung von Cyder sagt der Bericht des Städtischen Untersuchungsamtes zu Oppeln (erstattet von Arthur Heidenreich)[1]) Folgendes:

„Der Saft von zerquetschtem oder zerriebenem Obst wird bei Beginn der Gährung stark mit Alkohol versetzt. Naturgemäss hört dann jede Gährung auf. Nun wird Zucker und Wasser hinzugefügt und zwar soviel, dass das Gemisch mindestens 12—15 Gewichtsprocente Alkohol hat; wenn nöthig, wird es geklärt und der Cyder ist schon in wenigen Tagen zum Verkaufe fertig. Eine noch minderwerthigere Sorte Cyder wird so hergestellt, dass der Obstsaft überhaupt fortbleibt und durch käufliche Essenzen ersetzt wird. Die erstere Darstellungsweise geben die Cyderfabrikanten selbst zu, sie behaupten aber, der Alkoholzusatz geschehe, um das Getränk haltbar zu machen". Nach dem Gutachten des Verfassers und einem späteren Gutachten der Wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen vom 19. October 1898 gehört Cyder in die Classe der Branntweine.

Essig.

Einen Beitrag zur Kenntniss des Weinessigs brachte K. Farnsteiner[2]). Von drei verschiedenen Weinsorten wurden je 100 l mit je 20 l fertigem Weinessig aus gut arbeitenden Fässern versetzt, hiervon Proben bei Beginn der Versuche, dann aus dem in voller Entwicklung befindlichen Weinessig und schliesslich nach beendeter Gährung entnommen und untersucht. Die Untersuchung lehnte sich möglichst eng an die Bundesrathsbestimmungen für Weinuntersuchung an. Der Alkohol wurde nach Neutralisation mit Natronlauge destillirt, die Gesammtsäure unter Verwendung von Lackmuspapier titrirt, Phenolphtaleïn als Indicator giebt höhere Werte. Eine directe Bestimmung der Essigsäure durch Destillation erfordert sehr langsames Destilliren, da die letzten Antheile der Essigsäure nur sehr schwer überzutreiben sind. Zur Bestimmung der fixen Säuren wurde daher ausnahmsweise die directe Bestimmung durch mehrmaliges Abdampfen von 25 cc Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade benutzt. Versuche zeigten zwar, dass normale Weine bei dieser Behandlung einen Theil ihrer Acidität einbüssen; auf das Zurückgehen dieser fixen Acidität hat aber die Gegenwart von Essigsäure keinen Einfluss. Aepfelsäure zersetzt sich übrigens bei derartigem Abdampfen nicht. Bei Bestimmung des Glycerins wurden 50 cc Weinessig nicht nur bis auf ca. 10 cc eingedampft, sondern bis zur Sirupsconsistenz, da sonst reichliche Mengen essigsauren Kalkes in den Alkohol übergingen. Aus den Versuchen ergab sich, dass der zahlenmässig bestimmte Extractgehalt des fertigen Weinessigs gegenüber dem des Essiggutes sich anscheinend wenig verändert hat. Da aber bei der Gährung infolge Verdunstung

1) Zeitschr. f. öffentl. Chemie. 1899.
2) Ztschr. f. Unters. der Nahrungs- und Genussm. 1899, S. 198.

eine Concentration statt hat, so ist ein merklicher Verlust an Extract eingetreten. Der Gehalt an fixer Säure ist gesunken; da die Weinsäure gleich geblieben ist, dürfte hauptsächlich die Aepfelsäure den Verlust tragen. Glycerin, Asche und Alkalität der letzteren haben entsprechend der Concentration eine Erhöhung erfahren. Gelegentlich der Zuckerbestimmung im fertigen Weinessig wurde ein die Fehlingsche Lösung stark reducirender Körper gefunden, der sich bei der Essiggährung erst entwickelt, flüchtig und aldehydartiger Natur ist, bei Oxydation mit Silberoxyd Essigsäure und harzartige Körper liefert. Acetaldehyd ist es nicht. Dieser Körper, welcher noch weiter untersucht wird, hat sich in 4 Jahre lang aufbewahrten Weinessigen gut erhalten, konnte aber in Handelsspeiseessigen nicht gefunden werden.

Ueber Essigessenz. Gegenüber den Bestrebungen gewisser Kreise, die Essigessenz, eine meist mit aromatischen Stoffen versetzte, sonst ganz reine, etwa 80 %ige Essigsäure, zu discreditiren und für die aus ihr durch Verdünnen mit Wasser erhaltenen Producte die Bezeichnung „Speiseessig" zu verbieten, führt E. Hintz[1]) aus, dass diesen Verdünnungen mit genau demselben Rechte die Bezeichnung Speiseessig zukomme, wie dem aus Essigsprit hergestellten Essig, dass sie aber infolge ihrer wesentlich grösseren Reinheit erheblich haltbarer sei, namentlich frei von den unappetitlichen Essigälchen. Um die Gefahren der Essigessenz bei zufälligem Genusse in unverdünntem Zustande möglichst einzuschränken, wäre nach Verf. eine gesetzliche Bestimmung angebracht, dass der Freihandelverkauf nur in geschlossenen, verkapselten und entsprechend bezeichneten Flaschen erfolgen dürfte, die mit einem nicht zu übersehenden Vermerke: „Nicht unverdünnt zu geniessen!" oder ähnlich zu versehen sind.

Die bisher für den *Nachweis von Karamel in Spiritus und Weinessig* gegebenen Methoden, die Reductionswirkung von Karamel auf Fehling'sche Lösung und die Amthor'sche Probe, Fällung des Farbstoffes durch Paraldehyd, haben sich als unbrauchbar erwiesen. Einmal enthält der spirituöse Auszug von Eichenholz ebenso stark wie Karamel reducirend wirkende Stoffe; das Paraldehydverfahren versagt aber gegenüber den geringen Mengen Karamel, die zur Erzielung der gewünschten Färbung meist genügen. Im Anschluss an eine Mittheilung von Geisler haben Crampton und Simons[2]) gefunden, dass Walkerde in auffälliger Weise Karamel, wie überhaupt künstliche Farbstoffe, schneller absorbirt, als natürliche Farbstoffe. 50 cc der auf Karamel zu prüfenden Flüssigkeit werden in einem Becherglase gut mit 25 g Walkerde gemischt, eine halbe Stunde bedeckt stehen gelassen, filtrirt und die Intensität der Färbung vor und nach der Behandlung mit Walkerde durch einen Coribond'schen Farb-

---

1) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1899, S. 132.

2) Journ. Americ. Chem. Soc. 1899, 355; d. Chem. Centralbl. 1899, I, 1115.

messer verglichen. Ein Weinessig behielt, auf diese Weise behandelt, seine Farbe fast unverändert bei, die gleiche, mit Karamel gefärbte Probe entfärbte sich mit Walkerde zu ihrer früheren natürlichen Farbe.

Wasser.

Die Sterilisation der Trinkwässer mittelst Ozon wird von Marmier und Abraham[1]) auf Grund ihrer in Lille gesammelten Erfahrungen sehr günstig beurtheilt. Beim Durchgang des Wassers durch den Ozongenerator werden die pathogenen und Fäulniss erregenden Mikroben zerstört, mit Ausschluss einiger Keime von Bacillus subtilis. Zugleich erfährt der Gehalt der Wässer an organischen Stoffen eine Verminderung, wodurch die Wässer weniger veränderlich werden. A. Calmette[2]) bestätigt die günstigen Resultate von Marmier und Abraham. In der Anlage in Lille wird das aus sumpfigem und bebautem Terrain stammende Wasser in der Weise gereinigt, dass die durch besondere Apparate ozonisirte Luft innerhalb einer gemauerten Kolonne mit dem zu sterilisirenden Wasser in Circulation gehalten wird. Die Kolonne liefert pro Stunde 35 cbm Wasser. Bei einem Gehalt von 6 mg Ozon pro 1 l Luft wurde schon fast vollständige Sterilisation erreicht.

Th. Weyl[3]) hat analoge Versuche mittelst eines entsprechend construirten Ozonisators bei Siemens & Halske angestellt und bestätigt, dass man mittelst Ozons an organischen Stoffen und Keimen sehr reiches Wasser genügend sterilisiren kann. Durch 3—4 mg Ozon wurden in 500 cc Wasser bei ca. 20 Minuten langer Einwirkung alle (3 Mill.) Keime vernichtet. Der grösste Theil des Ozons verlässt das sterilisirte Wasser unverbraucht und kann daher noch zur Sterilisirung weiterer Wassermengen benutzt werden. Weyl hält die Ozonisirung des Wassers für zuverlässiger, daher vom hygienischen Standpunkt aus empfehlenswerther, und zugleich auch für ökonomischer als die Sandfiltration. Gefärbtes Moorwasser wird durch Ozon klar und farblos, jedenfalls infolge Spaltung und Oxydation des die Gelbfärbung des Wassers bedingenden huminsauren Eisens.

Sterilisirung des Wassers durch Zusatz von Chlorkalk. A. Lode hat eingehende Studien über Sterilisirung von Wasser nach dem von M. Traube im Jahre 1894 angegebenen Verfahren angestellt, welches auf dem Zusatz geringer Mengen Chlorkalk zum Wasser beruht, und empfiehlt dasselbe wegen seiner Billigkeit und Brauchbarkeit.

Um ein Liter Trinkwasser zu desinficiren und sterilisiren, genügt 0,15 g trockner Chlorkalk, der mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist. Man trägt denselben unter Umrühren in das zu desinficirende Wasser

1) Compt. rend. 1899. Chem. Ztg. 1899, Rep. 159.
2) Ann. de l'Inst. Pasteur 1899, 344;
3) Centralbl. f. Bakt. und Parasitenk. 26. 15.

ein und setzt sechs Tropfen officineller Salzsäure hinzu. Nach einer halben Stunde ist die Klärung und Desinfection vollendet, worauf 0,3 g Calciumsulfit hinzugesetzt wird, um den unangenehmen Geruch und Geschmack des Chlors zu beseitigen. Wenn diese Methode zur Desinfection von Trinkwasser trotz seiner Brauchbarkeit sich nicht einführen sollte, so hat dieselbe doch eine ausserordentliche Bedeutung, wo es darauf ankommt, grosse Mengen Wassers billig zu desinficiren. So würde sich nach Verfassers Ansicht das modificirte Traube'sche Verfahren zur Desinfection von Badebassins vorzüglich eignen. Bedenkt man, dass oft Hunderte von Menschen dasselbe Wasser zum Baden benutzen, und die Erreger der Cholera und Typhus sich lange Zeit im Wasser lebensfähig erhalten, auch Gonokokken auf die Bindehaut der Augen übertragen werden können und dieses inficirte Wasser von ungeübten Schwimmern leicht verschluckt wird, und dadurch zu schweren Erkrankungen Veranlassung geben kann, so muss diese billige Desinfectionsmethode mit Freuden begrüsst werden. Verfasser hat entsprechende Versuche mit Chlorkalk in einem Badebassin angestellt und eine vollständige Sterilisation desselben erzielt.

Aquasanin, ein von Lauter[1]) in Genf in den Handel gebrachtes Mittel zur Sterilisirung des Trinkwassers, besteht aus vier Arten von Tabletten, die im Wasser Ozon und Wasserstoffperoxyd zwecks Abtödtung der Bacterien erzeugen sollen. Nachdem die Tabletten 1, 2 und 3 im Wasser aufeinander eingewirkt haben, giebt man Tablette Nr. 4 hinzu, wodurch ein Ueberschuss an Ozon und Wasserstoffperoxyd zerstört, die freie Säure abgestumpft und das Wasser trinkbar wird. In Lösung bleiben neutrale Alkali- und Mangansalze (wahrscheinlich von Permanganat herrührend), welche nicht gesundheitsschädlich sein sollen.

Enteisenung von Wasser nach dem Patente v. d. Linde und Dr. C. Hess; von F. Hirsch[2]). Zur Enteisenung des Wassers einer neuen Brunnenanlage des Wasserwerkes von München-Gladbach wird ein bis jetzt noch wenig bekanntes Verfahren angewendet nach einem Patent v. der Linde und Dr. C. Hess-Krefeld. Zur Entfernung des Eisens wird das Wasser durch ein Filter von harzfreien und mit Zinnoxyd überzogenen Holzspänen gegeben. Durch Vermittelung des Zinnoxydes oxydirt der im Wasser vorhandene Sauerstoff das Ferrobicarbonat zu unlöslichem Oxydhydrat. Bei der Anlage in M.-Gladbach liefert ein Filter von 1250 mm lichtem Durchmesser und 2500 mm Höhe mit einer Füllung von 1500 kg Spänen pro Stunde 30 cbm eisenfreies Wasser. Bei zehnstündigem Betriebe und einem Eisengehalte von 2,3 mg pro l muss jedes Filter dreimal täglich von dem abgeschiedenen Eisenschlamme gereinigt werden, was durch Spülen mit Wasser unter umgekehrter Stromrichtung in 1 bis 1,5 Minuten erreicht wird. Alle zwei Monate etwa muss das Filtermaterial herausgenommen und mittelst Waschmaschine gründlich gereinigt, zum Theil auch ersetzt werden; es wurden pro Filter zur Ergänzung jeweils 230 bis 250 kg neue Späne gebraucht. An Wasser brauchte man zum Spülen der Filter und für die Waschmaschine ca. 1,5 % der Gesammtförderung. Die Filter stehen in der Druckleitung und verursachen bei einer Betriebsspannung von 8 at einen Druckverlust von 4 at. Die Gesammtkosten für die Enteisung, einschl. Verzinsung und Amortisation des Anlagekapitals, betragen pro 1 cbm gereinigten Wassers 1,04 Pf. Die Anlage arbeitet zur grössten Zufriedenheit des Wasserwerkes.

Für die *Prüfung von Wasser* nicht unwesentlich ist die Beobachtung von H. E. Davies[3]), dass beim Leiten von nitrathaltigem Wasser durch galvanisirte eiserne Röhren die Nitrate theilweise zu Ammoniak reducirt werden. Weiter fand Davies, dass jedes Wasser bei Luftzutritt auf Zink einwirkt, am wenigsten

1) Pharm. Post 1899, 662. durch Chem. Rep. 1898, S. 339.

2) Journ. Gasbeleucht. 1898, S. 730.

3) Chem. Ztg. 1899, 124.

das Regenwasser, mehr ein Wasser mässiger Härte. Mit der Zeit vermindert sich die Einwirkung infolge der Bildung eines Ueberzuges von basischem Zinkcarbonat auf dem Zink.

Zur Steigerung der Empfindlichkeit der Salpetersäurereaction mit Diphenylamin bei Wasseruntersuchungen schlägt R. Cimmino [1]) folgende Modification des bekannten Verfahrens vor, nachdem er sich davon überzeugt hat, dass kein anderer Bestandtheil des Wassers dieselbe Reaction giebt. Um von den in Betracht kommenden Reagentien nicht mehr als nöthig zu brauchen, benutzte Verf. gleich eine Lösung von Schwefelsäure und Diphenylamin in 5 %iger Salzsäure, so dass sich das ganze Verfahren so gestaltet: In ein Reagensglas giesst man 1 cc des zu untersuchenden Wassers, dazu 3—4 Tropfen der Lösung von Schwefelsäure und Diphenylamin in Salzsäure; nun fügt man 2 cc concentrirte Schwefelsäure hinzu und schüttelt ordentlich durch. Bei Anwesenheit von Salpetersäure färbt sich die ganze Flüssigkeit diffus blau; die Empfindlichkeit der Reaction bleibt bestehen, selbst bei einer Verdünnung der Salpetersäure von 1 : 1000000.

Zur Diphenylaminreaction dürfte folgende Beobachtung von L. Legler [2]) einen kleinen Beitrag liefern. Um sich zu überzeugen, ob in einem Leitungswasser, welches mit Indigolösung nicht reagirte, wirklich keine Salpetersäure enthalten sei, wurde eine gewisse Wassermenge eingeengt, dann von dem gelblichen Bodensatz klar abgegossen und die Reaction mit Diphenylamin ausgeführt. Es trat augenblicklich Bläuung ein, die aber nicht, wie weiter festgestellt wurde, durch Salpetersäure, sondern von äusserst fein vertheiltem Eisenhydroxyd hervorgerufen worden war. Ganz analog wirkte natürlich auch Eisenchlorid.

Die kolorimetrische Bestimmung von Salpetersäure in Wasser lässt sich nach Russwurm [3]) leicht mittelst Kresol ausführen, welches mit Nitraten Nitrokörper bildet, deren Ammonverbindungen gelb gefärbt sind. Verfasser bediente sich des rothgefärbten Cresolum purum Nördlinger. Dasselbe destillirte bei 187 ° farblos über und dürfte demnach hauptsächlich aus o-Kresol bestehen. 20 g Destillat wurden mit 280 g conc. Schwefelsäure gemischt und erkalten gelassen. Von dieser rothgefärbten Flüssigkeit werden 5 cc mit 2 cc des zu untersuchenden Wassers gemischt und nach etwa 5 Minuten noch mit 5 cc destillirtem Wasser versetzt. Nach dem Erkaltem giebt man einen Ueberschuss von Ammoniak (35 cc) hinzu und füllt auf 50 oder 100 cc auf. Wie erwähnt, tritt beim Uebersättigen mit Ammoniak eine deutliche Gelbfärbung auf, welche je nach dem Salpetersäuregehalt des Wassers dunkler oder heller ist. Mit einem Kolorimeter lässt sich die Menge der Salpetersäure unter Zuhilfenahme einer Vergleichsflüssigkeit von bekanntem Gehalte leicht quantitativ be-

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1899, 38, 7.
2) Pharm. Centralh. 1899, S. 545. 3) ebenda No. 34.

stimmen, da die Gelbfärbung tagelang haltbar ist; will man nur feststellen, ob die im Wasser enthaltene Menge Salpetersäure innerhalb einer erlaubten Grenze liegt, so genügt ein Vergleich in Glascylindern von gleichem Durchmesser und gleicher Höhe.

Bestimmung von Kalk und Magnesia mit Kaliumoleat. Nach der Methode von W. Winkler[1]) wird in Trinkwasser Kalk und Magnesia durch die Kaliseife reiner Oelsäure in alkalischer Lösung bestimmt; um das Ausfallen von kohlensaurem Kalk zu vermeiden, wird Seignettesalz zugefügt. Bei Gemengen von Kalk und Magnesia wirkt nur der Kalk auf das Kaliumoleat; die Magnesia bestimmt man getrennt nach Ausfällen des Kalkes mit Oxalsäure in ammoniakalischer Lösung.

Zur Bestimmung der durch Carbonate verursachten Härte im Wasser benutzt G. Marpmann[2]) das Verhalten des Calciumcarbonats und Magnesiumcarbonats gegen Ammonsalze. Diese Carbonate geben beim Erhitzen mit einer Lösung von Ammonsalzen Ammoniak, welches man in Halbnormalschwefelsäure auffängt und durch Zurücktitriren bestimmt. Zur Ausführung der Bestimmung verwendet man 500 cc des Wassers, welche man mit 10 g Chlorammon versetzt und solange destillirt bis keine alkalischen Dämpfe mehr entweichen. In dem Rückstand der Destillation bestimmt man die bleibende Härte durch Seifenlösung. Auch zur *Bestimmung der Gesamthärte* lässt sich das Verhalten der Carbonate gegen Ammoniumchlorid heranziehen, indem man nämlich die gesamten Calcium- und Magnesiumsalze durch Natriumcarbonat ausfällt, durch wiederholtes Decanthiren mit destillirtem Wasser auswäscht und dann mit Chlorammon destillirt. Zu dieser Bestimmung ist etwa 1 Liter Wasser erforderlich. Durch Ausführung beider Bestimmungen lässt sich die Anwendung der nur wenig zuverlässige Resultate liefernden Seifenlösungen ganz umgehen.

Zur Bestimmung von Alkalien in Brunnenwasser giebt E. Bohlig[3]) folgendes einfache Verfahren an. 500 cc Wasser werden auf 50 cc eingedampft, mit conc. Schwefelsäure stark angesäuert, zur völligen Trockne verdampft und der Rückstand erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Schale mit 150 cc Wasser in eine 200 cc fassende Glasflasche gespült, etwas aufgeweichter chemisch reiner kohlensaurer Baryt zugefügt und Kohlensäure bis zur völligen Absorption eingeleitet. Die Schwefelsäure der Sulfate ist nunmehr in schwefelsauren Baryt übergeführt und die an Schwefelsäure gebundenen Basen als doppeltkohlensaure Salze vorhanden. Man filtrirt ab, wäscht gut aus und dampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit 50 cc eines aus Alkohol und Wasser zu gleichen Theilen bestehenden Gemisches digerirt, die kohlensauren Alkalien darin gelöst, während alle anderen Basen als kohlensaure Salze

---

1) Chem. Ztg. 1899, 415. 2) Pharm. Centralh. 1899, 560.
3) Zeitschr. f. anal. Chem. 1899, S. 431.

ungelöst zurückbleiben. Nach dem Filtriren titrirt man mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und erfährt den Gesammtgehalt an Alkalien. Kalium bestimmt man als Kaliumplatinchlorid, der Gehalt an Natrium wird berechnet.

Toluylenroth (salzsaures Dimethyldiamidotoluylphenazin) in 1 %ig. Lösung ist ein sehr empfindliches Reagens zum Nachweis der Alkalität im Trinkwasser. Die Reaction tritt noch ein bei einem Gehalt an Alkalicarbonat 1 : 100000 [1]).

Lackmoïd, Phenacetolin und Erythrosin als Indicatoren bei der Alkalitätsbestimmung von Wasser nach Hehner's Methode. Nach den Untersuchungen von J. W. Ellens [2]) sind die drei Indicatoren für den genannten Zweck fast gleich geeignet. Erythrosin giebt einheitlichere, aber höhere Procentgehalte an Carbonaten und ist vorzuziehen, wenn die Resultate innerhalb sehr enger Grenzen übereinstimmen sollen oder wenn trübes oder gefärbtes Wasser untersucht werden soll. Bei allen drei Indicatoren überschreitet bei peinlichem Arbeiten der Fehler $\pm$ 1,5 % nicht. Auf Erythrosin wirken Alkalien, alkalische Erden, die Salze von Cadmium, Mangan, Nickel und Kobalt alkalisch, die sauerstoffhaltigen Salze von Eisen, Aluminium und Chrom verhalten sich wie Säuren. Auf organische Säuren ist es nicht anwendbar, wohl aber auf Ammoniak.

Zur kolorimetrischen Eisenbestimmung im Wasser. A. Seyda [3]) benutzt hierzu die von Bunge angegebene Methode zur Bestimmung von Eisen in käuflichen Sorten schwefelsaurer Thonerde in folgender Weise: Erforderlich ist eine Eisenlösung, von der 1 cc = 0,1 mg Fe ist; zum Gebrauch werden 10 cc auf 100 cc verdünnt; 0,1 cc = 0,001 mg Fe. Ausserdem hat man noch eine 10 %ige Rhodanammonlösung nöthig. Zur Ausführung werden etwa im Wasser ausgeschiedene Eisenflocken durch Schütteln gleichmässig vertheilt und 100 cc (I) und 200 cc (II) abpipettirt, mit je 1 cc 30 %ig. Salpetersäure versetzt, aufgekocht und so weit eingedampft, dass sich beide Proben in ein 100 cc-Kölbchen überspülen lassen. Nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt (eisenfreier Verschluss!) und je 5 cc von beiden Proben in gleichmässige, ca. 60 cc fassende Glascylinder mit Glasstöpsel abpipettirt, je 5 cc Rhodanlösung und 10 cc Aether zugefügt und durchgeschüttelt. Die Vergleichscylinder werden mit je 5 cc dest. Wasser, 1 Tropfen Salpetersäure und 5 cc Rhodanlösung und 10 cc Aether beschickt, und von der Eisenlösung die erforderliche Menge zugesetzt, bis gleiche Farbenintensität erreicht wird. Dann werden die Flüssigkeitssäulen auf gleiche Höhe gebracht und endgültig mit einander verglichen. Zur Probe II muss dann die doppelte Menge Eisenlösung gebraucht werden. Ist viel organische Substanz im Wasser, so muss sie

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, S. 827.
2) Chem. Ztg. 1899, Rep. 138. 3) ebenda 1898, 1085.

durch Eindampfen und Glühen entfernt werden, und das Eisenoxyd mit Soda zum Aufschluss geschmolzen werden.

Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser; von L. Mutschler[1]) und F. Zetsche[2]).

Zur Messung der Trübung des Wassers bedient sich Mason[3]) zweier Vergleichsröhren aus Messing, die 2 Fuss lang und 2¹/₂ Zoll im Durchmesser sind, und oben und unten mit Glasscheiben geschlossen werden. Als Vergleichsflüssigkeit benutzt er eine Normalflüssigkeit, welche in 1 l destillirtem Wasser 1 g fein geschlemmtes Kaolin enthält und von der so lange zu reinem destillirten Wasser zugesetzt wird, bis die Trübung derjenigen des zu prüfenden Wassers gleich ist. Aus dem Kaolinverbrauch wird dann die Trübung bestimmt.

Zur Methodik der bakteriologischen Wasseruntersuchung. Die Plattenzählungsmethode liefert je nach den Versuchsbedingungen sehr ungleiche Resultate. W. Hesse und Niedner[4]) schlagen vor, zur besseren Zählbarkeit das Wasser so zu verdünnen, dass nicht mehr als 100 Keime auf einer Platte wachsen. Um möglichst alle Keime zur Entwickelung zu bringen, ist eine Zeit von 2 bis 3 Wochen bei etwa 20° C. erforderlich; sobald verflüssigende Keime vorhanden sind, wird die Anwendung von Agar nothwendig. Fleischbrühezusatz hindert die Entwickelung häufig. Die Verfasser empfehlen daher folgenden Nährboden: 1,25 % Agar, 0,75 % Albumose (Nährstoff Heyden), 98 % Wasser. Die Platten werden in Petri-Schalen, die Nährbodenschale nach oben, gehalten. Es sollen mindestens 5 Platten gegossen werden; diejenigen, welche mehr als 100 % vom Durchschnitte abweichen, sind zu verwerfen, von den anderen das arithmetische Mittel zu nehmen.

Bleigehalt des Leitungswassers. A. Liebreich[5]) schlägt vor, eine Grenzzahl für den Bleigehalt im Leitungswasser festzulegen. Während des Tages bei häufiger Benutzung der Leitung darf Blei in nachweisbaren Mengen nicht vorhanden sein; nach dem Stehen des Wassers in den Röhren über Nacht zeigen manche Wässer, auch solche, die noch nie schädlich gewirkt haben, wie das Berliner Leitungswasser, geringen Bleigehalt. Um ein Wasser hart zu machen, so dass es die Bleiröhren möglichst wenig anzugreifen vermag, verwendet man bekanntlich im Grossen (Dessau) gepulverten Kalkspath. Es giebt Wässer, welche Humussäuren enthalten, bei denen dieses Mittel aber nicht hilft; alsdann empfiehlt A. Liebreich, geringe Mengen von Natriumcarbonat zuzusetzen, so dass das Wasser noch nicht alkalisch wird.

Ueber Ursache und Verhütung des Bleiangriffes durch Leitungswasser nach Erfahrungen bei der städtischen Wasserleitung in Emden berichtete Tergast[6]). Das in Emden zur Wasserversorgung verwendete Wasser ist ein weiches Grundwasser, welches infolge seines hohen Gehaltes an freier Kohlensäure Blei

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1899, 481. 2) ebenda 696.
3) Chem. Ztg. 1899, Rep. 215. 4) ebenda 35.
5) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 703.
6) Ztschr. f. Med. Beamte 1899, S. 165.

löst. Die bleilösende Wirkung konnte durch Zusatz von Natriumbicarbonat verhütet werden; Natriumcarbonat verhinderte die Bleiaufnahme nicht ganz. Durch den Zusatz von Bicarbonat bedeckt sich das Bleirohr mit einer sehr fest haftenden weissen Schicht.

Die Einwirkung von hartem Wasser auf Metalle studirten J. L. Howe und S. B. Morrison[1]). Das Wasser enthielt im Liter mg: Kalk 730, Magnesia 41, Eisenoxyd 2, Natron 40, Kohlensäure 302, Schwefelsäure 21, Kieselsäure 7, Chlor Spur. Die Metalle wurden in dünnen Streifen in mit dem Wasser gefüllte Flaschen gehängt und bei Luftausschluss 4 Monate darin belassen. Es wirkte dieses Wasser viel leichter auf Zink als destillirtes Wasser, auch schien es Zink aus Messing herauslösen zu können. Ferner wurde Blei angegriffen; auf Eisen wirkte es nur wenig ein; Aluminium ist völlig widerstandsfähig.

Zinkhaltiges Leitungswasser. In einem Forsthause war infolge Benutzung einer Bleirohrleitung eine tödtlich verlaufene Bleivergiftung vorgegekommen. Die Bleiröhren sollten durch verzinnte Eisenröhren ersetzt werden, an deren Stelle verzinkte Röhren geliefert worden waren. Fischer[2]) fand in dem Wasser, welches sich beim Kochen trübte, 0,05 g Zinkoxyd pro Liter.

Zink im Wasserleitungswasser in Freiburg hatte Mörner[3]) bereits im Jahre 1891 gefunden, welches von dem inneren Zinküberzuge der Leitungsröhren herrührte. Einen viel stärkeren Zinkgehalt — 0,8 Th. Zink oder 1,5 Th. Zinkcarbonat in 100000 Th. Wasser — gelang ihm im Wasser eines Brunnens in der Nähe von Upsala nachzuweisen, der Geschmack desselben war „herb“. Der Zinkgehalt rührte nach Verfassers Ansicht aus den tieferen Erdschichten her.

Das Vorkommen von Baryumverbindungen im Wasser eines artesischen Brunnens wurde von John White[4]) festgestellt. Der Brunnen befindet sich zu Ilkeston in Derbyshire und ist 1801 engl. Fuss tief. Die durchbohrten Schichten bestehen aus Schiefer, Sandstein, Kohle, Thon und erdigen Gemischen. Die Wasserproben enthielten Baryum in Mengen, welche 38,55 und 40,70 Theilen Chlorbaryum in 100000 Theilen Wasser entsprechen. Es ist dies mit einer einzigen Ausnahme die grösste Baryummenge, welche bisher in einem natürlichen Wasser gefunden wurde. Die Methoden zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Wassers werden vom Verf. genauer beschrieben. Ferner theilt er seine Ansicht über den wahrscheinlichen Ursprung der Baryumverbindungen in dem untersuchten Wasser mit. Er nimmt an, dass das Baryum ursprünglich als Sulfat in dem Gestein vorhanden gewesen ist. Durch natürliche Einflüsse, vielleicht durch Einwirkung von Hitze in Gegenwart von Kohle ist das Sulfat zu Sulfid reducirt worden, dieses hat sich dann in Berührung mit Salzlagern oder mit Salzsoolen in das Chlorid umgewandelt, wie es jetzt in dem Wasser vorhanden ist. Möglich wäre auch, dass aus dem Sulfid zunächst Carbonat entstanden ist, indessen erscheint dem Verf. die erstere Annahme im Hinblick auf die grosse Menge von Chlornatrium, welches neben den Baryumverbindungen in dem Wasser enthalten ist, für wahrscheinlicher.

Einen seltenen Fall einer Brunnenvergiftung theilte A. Hasterlik[5]) mit. In einem Brunnen, der 17 m von einer Imprägniranstalt liegt, wurden im Liter 0,2586 g Quecksilber (= 0,35 g $HgCl_2$) nachgewiesen. Das in der Anstalt zum Imprägniren benutzte Wasser enthielt im Liter 0,672 g Quecksilber (= 0,910 g $HgCl_2$). Es hatte sich demnach zwischen dem Schwell-

1) Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 422; d. Ztschr. f. angew. Chem. 1899, S. 623. 2) Jahresber. des städt. Untersuchungsamtes Breslau 1898, S. 56. 3) Arch. f. Hyg., Bd. 33, S. 160. 4) The Analyst. 1899, S. 67. 5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel. 1899, 137.

bassin der Anstalt und dem tiefer liegenden Brunnen allmählich eine Communication gebildet.

Als ausgezeichnetes Mittel zur *Entfernung von Kalk und Magnesia sowie von suspendirten Unreinigkeiten aus dem für Dampfkesselspeisung benutzten Wasser* wird von A. Mabery und Edw. B. Baltzley[1]) das käufliche Natriumaluminat empfohlen, welches, wenn es in theoretischer Menge zugefügt wird, bis zu 98,8 der ursprünglich vorhandenen Erdalkalien entfernt, wobei zugleich die suspendirten Theilchen vollständig mit niedergeschlagen werden. Die Reactionen erfolgen nach den Gleichungen: $CaH_2(CO_3)_2 + Na_2Al_2O_4 + 2H_2O = CaCO_3 + 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3$. $CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$.

Hygienische Untersuchung des Meerwassers; von G. Romijn[2]). Nach einer Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Litteratur über die Verunreinigung des Meerwassers durch Abwässer der Städte etc.. wodurch z. B. die an den Küsten betriebene Austernfischerei zuweilen stark beeinträchtigt wurde, und über die angewendeten Untersuchungsmethoden erläutert der Verf. die Gesichtspunkte und Wege, welche er bei der Untersuchung von verunreinigtem Meerwasser befolgte. An erster Stelle empfiehlt der Verf. die Bestimmung des Volumgewichtes, die colorimetrische Ammoniak- und Salpetrigsäurebestimmung, ferner die Bestimmung des organischen Stickstoffes und erforderlichen Falles auch die Ermittelung des Permanganatverbrauches nach Schulze; da Salpetersäure in reinem Meerwasser nicht vorkommt, so kann deren Nachweis ebenfalls oft wichtige Aufschlüsse über stattgefundene Verunreinigung geben.

Mineralwasser.

Ueber den Bacteriengehalt von Mineralwässern; von Morgenroth[3]).

Bestimmung der Kohlensäure in moussirenden Getränken. Nach A. Gawalowski[4]) verfährt man folgendermaassen:

Zuerst wird an der verschlossenen Flasche der Flüssigkeitsstand markirt zur Volumermittelung, dann der Kork mit einem langen, bis auf den Boden der Flasche zu führenden Mohr'schen Kohlensäurehahn, der als Dreiweghahn dient und ein Modellmanometer von Eckhardt in Canstatt-Stuttgart trägt, durchbohrt in der Stellung, dass noch nichts entweicht. Dann wird die Untersuchungsflasche zunächst mit einer Flasche von doppeltem Volum durch eine Sicherheitskugelröhre und dann mit vier mit titrirter Barytlauge gefüllten Absorptionsflaschen, einem Wasserdampfabsorptionsrohr und einem Natronkalkrohr verbunden. Nach der Druckablesung wird durch den Hahn die Verbindung zwischen den ersten beiden Flaschen hergestellt, welche in Kochsalzlösung stehen und nach und nach angewärmt werden. Die Flüssigkeit steigt unter Entweichen der Kohlensäure in die zwei e Flasche über;

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 23. Chem. Ztg. 1899, Repert. 53.
2) Ber, d. Deutsch-pharm. Ges. 1898, Heft 9.
3) Hygien. Rundsch. 1899, 176. Apoth. Ztg. 1899, 95.
4) Chem. Ztg. 1898, Rep. 335.

von der völligen Absorption der Kohlensäure überzeugt man sich, indem man hinter das Natronkalkrohr Barytwasser schaltet. Man erhitzte bis zum kräftigen Sieden. Zuletzt saugt man kohlensäurefreie Luft durch den Apparat. Die Kohlensäure bestimmt man durch Zurücktitriren der Barytlauge und aus der Zunahme des Natronkalkrohres. Die Lauge stellt sich Verfasser her, indem er zu einer Lösung von 130 g kryst. reinem Baryumchlorid soviel Salmiakgeist zusetzt, als 17 g Ammoniakgas entspricht, und auf 1 l ergänzt. Verf. unterscheidet Gesammtkohlensäure und Genusskohlensäure, welche nach kurzem Oeffnen zurückbleibt.

Die Beurtheilung der Brauselimonaden des Handels auf Grund der Reichsgesetze betr. den Verkehr mit Nahrungs- und Genussmitteln vom 11. 5. 1879 und betr. den Verkehr mit künstlichen Süssstoffen vom 6. 7. 1898; von A. Juckenack[1]).

Die Bestimmung des Saccharins in Brauselimonaden geschieht nach Blarez[2]) am besten in folgender Weise:

50 cc der Limonade werden mit 2—3 Tropfen Sodalösung versetzt und bis zur Sirupconsistenz eingedampft. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit 20 cc Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird dann abgegossen, wobei das Saccharin, welches sich schon durch den süssen Geschmack verräth, zurückbleibt. Zu diesem Rückstand giebt man ein Stückchen Kalihydrat sowie 2 bis 3 Tropfen destillirtes Wasser, bringt dann in einen Silbertiegel und erhitzt etwa 6 Sekunden über der Bunsenflamme. Diese Erhitzung genügt zur Zersetzung des Saccharins, ohne das gebildete Salicylat zu zerstören. Es entwickelt sich dabei Ammoniak, welches auf bekannte Weise nachgewiesen werden kann. Nach dem Erkalten füllt man den Tiegel zu $^3/_4$ mit Wasser und säuert tropfenweise mit Salzsäure an. Dann wird der Tiegelinhalt in ein Probirglas gegeben und mit dem gleichen Volumen reinen (sogen. krystallisirten) Benzols ausgeschüttelt. Dem abgegossenen Benzol fügt man dann einige Tropfen Eisenchloridlösung zu, welche, wenn Salicylsäure bezw. Saccharin vorhanden war, sich rothviolett färben. In der beim Abheben des Benzols zurückgebliebenen Lösung kann man als drittes Criterium noch mittelst Chlorbaryum die Schwefelsäure nachweisen.

Sauerstoff-Kohlensäure-Wasser; von N. Wender[3]). Verschiedene vor Jahren angestellte Versuche, ähnlich wie Selters- und Sodawasser ein Sauerstoffwasser zu gewinnen, hatten keinen Erfolg, weil der Sauerstoff allein dem Wasser nicht den absonderlichen Wohlgeschmack verleiht. Erst neuerdings ist es gelungen, unter Zuhilfenahme von Kohlensäure ein Mischwasser von gutem Geschmacke und hohem therapeutischen Werthe zu erzeugen. Die Darstellung desselben findet in der Weise statt, dass man das mit Salzen versetzte Wasser zuerst auf 4 Atm. mit Kohlensäure, dann mit Sauerstoff bis auf 8 Atm. einkurbelt und bei 6 Atm. abfüllt. Das Wasser ist vollkommen klar, besitzt einen sehr angenehmen, erfrischenden und doch milden Geschmack. Beim Oeffnen der Flasche entströmt Sauerstoff, den man leicht mit Hülfe eines glühenden Spanes nachweisen kann. Der zur Erzeugung des Wassers nothwendige Sauerstoff kommt in comprimirtem Zustande wie die flüssige Kohlensäure in den Handel von der Sauerstoff-Fabrik, G. m. b. H. in Berlin, die das Verfahren zum Patent angemeldet hat, aber die Lizenz frei abgiebt.

Gehalt der Bitterwässer an Abführsalzen. In einem Liter nachstehender Bitterwässer sind enthalten[4]):

(Tabelle siehe umstehend.)

1) Apoth. Ztg. 1899, S. 625. 2) Rép. de Pharm. 1899, No. 7.
3) Ztschr. f. d. ges. Kohlensäure-Ind. 1899, S. 482.
4) Zeitschr. d. Allg. Oesterr. Ap.-Ver. 1899, 640.



	Natriumsulfat g	Magnesiumsulfat g	Magnesiumchlorid g	Summe der Abführsalze g
Friedrichshaller (nach Bauer)	13,01	—	8,12	21,13
Ofener (nach Molnár)	19,81	19,50	—	39,31
Pülnaer (nach Struve)	16,12	12,12	—	28,24
Saidschitzer (nach Struve)	3,06	10,93	0,21	14,10
Scharatizaer (nach Gawalowski)				
Quelle No. 1	29,40	28,00	—	57,40
„ No. 2—4	11,36	24,94	—	36,30
Mischwasser (1—4)	18,71	20,66	—	39,42

Offenbacher Kaiser Friedrich-Quelle; von Schreiber und Zaudy[1]). Das Wasser der Kaiser Friedrich-Quelle enthält in 1000 g

Doppeltkohlensaures	Natron	2,438629,
„	Lithion	0,019981,
„	Ammon	0,005858,
Schwefelsaures Natron		0,424915,
Chlornatrium		1,198433,
Bromnatrium		0,001341,
Jodnatrium		0,000157,
Phosphorsaures Natron		0,000247,
Arsensaures Natron		0,000356,
Salpetersaures Natron		0,015295,
Doppeltborsaures Natron		0,013832,
Schwefelsaures Kali		0,034850,
Doppeltkohlensaurer	Kalk	0,015474,
„	Strontian	Spur.,
„	Baryt	„
„	Magnesia	0,019526,
Doppeltkohlensaures	Eisenoxydul	0,000837,
Kieselsäure		0,023515,
		4,213246,
Kohlensäure, freie		0,109335.

Es gehört in die Gruppe der alkalischen Wässer, und zwar steht es in der Mitte der alkalisch-muriatischen und alkalisch-salinischen, daneben enthält es noch relativ viel doppeltkohlensaures Lithion. Das Wasser wird in zwei Füllungen abgegeben, von denen die eine künstlich eingeführte freie Kohlensäure enthält, während das Wasser an sich wenig freie Kohlensäure besitzt.

Ueber die Croizatquelle bei dem Mont-Dore; von F. Parmentier[2]). Die vor etwa 2 Jahren zwischen Bourboule und Mont-Dore entdeckte Mineralquelle scheint in der dortigen Gegend kein Analogon zu haben. Ihre Zusammensetzung ist die folgende: CO_2 1,225, SiO_2 0,110, HCl 3,774, As_2O_5 0,009, CaO 1,171, MgO 0,044, K_2O 0,053, Na_2O 3,980, Li_2O 0,005. Die Temperatur der Quelle beträgt 43°. Diese Quelle ist nicht nur interessant durch ihren hohen Kochsalzgehalt (6,046 ‰), sondern auch durch die völlige Abwesenheit von Eisen. Sie enthält ferner beträchtliche Mengen von Arsenik. Es scheint also in einer nicht veränderten Mineralquelle das As sich nicht in Form von Eisenarseniat, sondern von Natriumarseniat zu

1) Zeitschr. f. diäthet. und physik. Therap. 1899.
2) Compt. rend. 128, 1408—9.

finden. Erst nach Einwirkung des Luftsauerstoffes wird demnach das As als Arseniat des Eisensesquioxyds gefällt.

Luft.

Ueber künstlichen Ersatz verbrauchten Sauerstoffs in der Athmungsluft geschlossener Räume; von G. Kassner [1]). Vor einiger Zeit wurde mitgetheilt, dass Laborde und Jaubert ein Präparat entdeckt hätten, mittelst dessen man den Sauerstoffgehalt der Luft in einem abgeschlossenen Raume automatisch auf derselben Höhe erhalten könne. Es soll der durch Athmung verloren gehende Betrag sich in demselben Grade ergänzen, als Kohlensäure producirt wird, indem letztere durch chemische Bindung an das Präparat ein äquivalentes Quantum Sauerstoff in Freiheit setzt. Auch war davon die Rede, dass die sonstigen bei der Athmung entstehenden, vermeintlich schädlichen Körper, sowie der Wasserdampf fixirt werden, und dass für den erwachsenen Menschen 3,5—4 kg ausreichen, um ihn im abgeschlossenen Raume für 24 Stunden mit der erforderlichen Sauerstoffnahrung zu versehen. Ueber die chemische Natur des angeblich neuen Stoffes war nichts gesagt worden. Wie Desgrez und Balthazard [2]) die auf die Arbeit der oben genannten Forscher Bezug nehmen, mittheilen, ist Natriumperoxyd das Sauerstoff abspaltende Präparat. Kassner hat nun die Angaben von Laborde und Jaubert einer Nachprüfung unterzogen und kommt auf Grund seiner Versuche zu folgenden Schlüssen: 1. Trockenes Natriumperoxyd des Handels ist ungeeignet zur (raschen) Wegnahme von Kohlensäure aus der Luft geschlossener Räume; es ist aber befähigt Wasserdampf aus derselben zu absorbiren. Ist solches nach längerer Zeit in genügender Weise geschehen, oder sorgt man künstlich für mässige Anfeuchtung des Präparates, so vermag das Natriumperoxyd die Luft quantitativ von Kohlensäure zu befreien. 2. Der von einem Lebewesen ausgeathmete Betrag an Wasserdampf bezw. die Verdunstungsfeuchtigkeit desselben, ist nicht gross genug, um das Natriumperoxyd zur Abgabe von Sauerstoff in hinreichendem Betrage zu veranlassen. 3. Will man das Natriumperoxyd zur Vermehrung des Sauerstoffgehaltes in abgeschlossene Räume bringen, so ist ein geregelter Zusatz von Wasser unbedingt erforderlich, da eine sogenannte automatische Sauerstoffentwickelung nicht vor sich geht. 4. Behufs Anwendung von Natriumperoxyd zu dem in 3 genannten Zwecke ist eine vorherige Mischung desselben mit einer porösen Substanz, z. B. Kieselguhr, und einem katalytisch wirkenden, die Sauerstoffabspaltung begünstigenden Körper, z. B. Eisenhydrat, sehr zu empfehlen.

Ueber die Absorption kleiner Mengen Kohlensäure, die in grossen Gasvolumen enthalten sind; von Felix Marboutien, Adrien Pecaul und Marius Bouyssy [3]). Zur Absorption der

1) Pharm. Centralh. 1899. S. 307. 2) Compt. rend. 128. 361.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 21. 3—5.

CO_2 liessen Verfasser Luft, Blase auf Blase, durch eine beinahe horizontale Röhre von etwa 0,8 m Länge und 11 mm Durchmesser, die 50 cc einer 2 %igen, wässerigen Aetzkalilösung enthielt, streichen. Die ziemlich kleinen Blasen (ungefähr 3 mm Durchmesser) folgen mit einer Schnelligkeit von 4 l pro Stunde auf einander und sind mit der absorbirenden Flüssigkeit mindestens 15–20 Secunden in Berührung. An Stelle von KOH kann auch $Ba(OH)_2$ benutzt werden. Dass auf diese Weise sämmtliche CO_2 der Luft von der absorbirenden Flüssigkeit zurückgehalten wird, geht daraus hervor, dass in einer zweiten, in gleicher Weise mit Baryt- oder Kalilauge beschickten, direct hinter die erste eingeschalteten Röhre keine Spur von CO_2 nachzuweisen war.

Der Nachweis von Kohlenoxyd in der Zimmerluft, wie er heutigen Tages sehr geboten ist, in einer Zeit starken Petroleum- und Gasverbrauches in den Küchen zu Kochzwecken, soll nach der Marmet'schen Methode unsichere Resultate geben, weshalb F. Jean [1]) vorschlägt, die zu prüfende Luft mittelst eines Handgebläses in Kupferchlorürlösung einzupumpen; ein Kohlenoxydgehalt macht sich dann durch Entstehen eines rothen Niederschlages kenntlich.

Nachweis und Bestimmung von Quecksilberdampf in der Luft. Bei der üblichen Bestimmung von Quecksilberdampf in der Luft, durch Leiten der letzteren über Blattgold, wird nicht alles Quecksilber niedergeschlagen, denn von Kunkel [2]) angestellte Versuche zeigten, dass beträchtliche Mengen von Quecksilber in eine dahinter angeordnete, mit Salpetersäure gefüllte Vorlage übergingen. Kunkel empfiehlt deshalb folgende neue Methode:

In eine trockene Glasröhre von 2 bis 3 mm Weite werden einige Körnchen Jod gegeben und die zu untersuchende Luft (50 bis 100 L) langsam darüber geleitet. Die Reaction ist so scharf, dass man $^1/_{100}$ mg Quecksilber noch mit blossem Auge durch die rothe Farbe des entstandenen Quecksilberjodids erkennen kann. Das Quecksilberjodid wird dann mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung ausgespült, das noch ungelöste überschüssige Jod rasch abfiltrirt und das Filtrat zur Bindung des freien Jods vorsichtig mit Natronlauge versetzt. Dann wird ein kräftiger Strom Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit geleitet und die Quecksilbermenge auf colorimetrischem Wege durch Vergleich mit einer ebenfalls mit Schwefelwasserstoff behandelten Sublimatlösung gefunden.

Maximalmenge der in der Meeresluft enthaltenen Chloride; von Armand Gautier [3]). Verfasser fand, als er 341 l Luft durch eine mit reiner Glaswolle beschickten Glasröhre saugte, insgesammt 0,00462 g Chlor, die 0,0076 g NaCl entsprechen. Demnach waren in einem Cubikmeter Luft 0,022 g Kochsalz enthalten. Diese Menge muss für eine mittlere Temperatur von 15° als Maximum gelten. Die Versuche wurden bei Rochedouvres, 50 bis 60 km von der Meeresküste entfernt, angestellt, während seit mehreren Tagen eine frische Brise vom offenem Ocean her wehte.

---

1) Annal. Chim. anal. 1898, S. 260.
2) Berl. klin. Wochenschr. 1899, 800.
3) Compt. rend. 128, 715/16.

Gebrauchsgegenstände.

Werthbestimmung von Hausseifen. Infolge der grossen Unsicherheit, welche im Handel mit gewöhnlicher Hausseife herrscht und den reellen Fabrikanten und Händlern den Wettbewerb sehr erschwert, hat der Verband der Seifenfabrikanten einen Preis für eine leichte und billige Methode ausgesetzt, nach welcher auch der Laie eine gute sogen. Kernseife von Harzseifen oder gefüllten Seifen unterscheiden kann. Es sind in dieser Richtung verschiedene Vorschläge gemacht worden. Einfach, bequem und auch erschöpfend scheint die folgende Methode zu sein:

Man schneidet, um eine Durchschnittsprobe zu erhalten, die Seife in der Mitte durch und schabt 1 g an der Schnittfläche ab, bringt dieses 1 g Seife in einem 15 cc fassenden, in 1 cc graduirten Reagircylinder mit 10 cc verdünntem Weingeist (1 : 1 mit dest. Wasser) durch Einstellen des Reagircylinder in warmes Wasser und leichtes Umschwenken, in Lösung. Die der Seife beigemengten ungehörigen Stoffe, wie Stärke, Soda, Talcum, Kreide u. s. w., bleiben ungelöst und setzen sich ab; reine Seife giebt also eine ziemlich klare Lösung ohne nennenswerthen Bodensatz. Setzt man nun noch 5 cc verdünnte (30 %ige) Essigsäure zu, schüttelt gut um und stellt den bei 10, 14 und 15 cc graduirten Reagircylinder 12 Stunden senkrecht bei Seite, so muss sich, wenn reine „Kernseife" vorgelegen hat, bei 14 bis 15 cc eine Fettsäureschicht von 1 cc abgehoben haben. Wasserglas würde sich beim Zusatz der Essigsäure gallertartig ausscheiden, ebenso Harzseife; Soda giebt sich durch Aufbrausen beim Essigsäurezusatz zu erkennen [1]).

Zur Analyse des Leims und Leders äusserte sich W. Fahrion [2]). Nach dem Gange der Fabrikation müssen neben Fett, welches in Aether und Petroläther löslich ist, auch oxydirte Fettsäuren vorhanden sein, die in Petroläther unlöslich, in Aether nur schwer löslich sind. Nach dem Verfahren von Kissling bleibt letzterer Theil des Fettes unberücksichtigt. Um Eiweisskörper und leimgebende Substanzen in Lösung zu bringen, ist alkoholische Natronlauge ein bequemes Mittel. Verf. verfährt daher so, dass er 10 g zerkleinerten Leims mit 40 cc 8 %iger alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Alkohol verjagt ist, dann heisses Wasser zugiebt, mit Salzsäure ansäuert, ½ Stunde bis nahe zum Sieden erhitzt und mit Aether ausschüttelt. Ein Tischlerleim mit 0,21, ein Hautleim mit 0,13 % Fett nach Kissling enthielten, nach vorstehender Methode untersucht, 0,51 bezw. 0,40 % Fett. — Die alhoholische Natronlauge eignet sich auch dazu, um in Leder gebundenes Fett neben nicht gebundenem, durch Aether sofort extrahirbarem Fett zu bestimmen. In einem Sohlleder fand Verf. 0,38 % gebundenes neben 0,52 % freiem, in Kalbleder 1,04 % gebundenes neben 27,68 % freiem Fett.

Ueber eine Fehlerquelle bei der Bestimmung von Kautschuksurrogaten nach der Extractionsmethode mit 6—8 %iger alkoholischer Natronlauge von Henriques [3]) berichtete R. Thal [4]). Er fand, dass die Filter beim Ab-

---

1) Seifenfabr. 2) Chem. Ztg. 1899, S. 452.
3) Chem. Ztg. 1892, S. 1644. 4) Chem. Ztg. 1898, S. 974.

filtriren der mit alkoholischem Natron behandelten Kautschukmuster einen Gewichtsverlust erleiden, und möchte daher 5,5 % des trockenen Filtergewichtes (Marke 589 von Schleicher & Schüll, 12,5 cm Durchm.) als Correctur dem Extractionsrückstande zu addiren.

Demgegenüber weist Henriques[1]) darauf hin, dass nach seiner Methode nicht die alkoholische Lauge zu filtriren ist, sondern der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen und sodann die wässerige Natronlauge filtrirt werden soll. Die hierbei ev. entstehende geringe Gewichtsreduction umgeht H. dadurch, dass er nach dem Filtriren die feuchte Masse sofort vom Filter nimmt und ohne letzteres trocknet und wiegt. Dies gelingt zumeist ganz leicht und ohne jeden Substanzverlust, da die Beschwerungsmittel dem Kautschuk innig beigemengt bleiben. Ist dies nicht der Fall, und sollten kleine Antheile pulveriger Substanz auf dem Filter festhaften, so wird dieses gesondert getrocknet und dann die auf ihm befindliche Substanz mit einem weichen Pinsel abgestäubt.

Ueber den Gehalt des Bienenwachses an Kohlenwasserstoffen haben C. Ahrens und P. Hett[2]) Untersuchungen angestellt. Nach ihnen erhitzt man in einem kleinen doppelwandigen kupfernen Ofen in Cylindern aus hartem Glase 1 g Wachs langsam unter Drehen des Rohres auf 100° C., setzt 3,5—4 g körniges Kalihydrat hinzu, überschichtet mit 2 g körnigen Kalikalkes, erhitzt langsam auf 260° C. und hält bei dieser Temperatur, bis die Gasentwickelung aufhört. Nach dem Abkühlen fügt man 3 cc Wasser hinzu und erwärmt zur Erweichung der Schmelze 2 Stunden auf 100° C. Die herausgenommene Masse zerreibt man zu einem feinen Pulver, reinigt den Cylinder mit Gips, trocknet das Ganze 1—2 Stunden und pulverisirt. Das Pulver extrahirt man mit Alkohol, trocknet die erhaltenen Kohlenwasserstoffe, die nur geringe Mengen von Fettalkoholen enthalten, bei 100° C. und wiegt. Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen schwankt bei den verschiedenen Wachssorten zwischen 12,7 und 17,5 % (A. und P. Buisine fanden 12,7 bis 13,8 %, Kebler 12,5—14,5 %). Die quantitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffe kann bei Wachsuntersuchungen von entscheidendem Werthe sein, namentlich bei normaler Hübl'scher, aber erhöhter Buchner'schen Zahl. So fanden Verff. in einem Wachs aus Madagaskar mit normalen Hübl'schen Zahlen oder der Buchner'schen Zahl 5,91 nur 12,8 % Kohlenwasserstoffe. Es bestätigte sich somit nicht der Verdacht einer Fälschung mit der bekannten Mischung aus Japanwachs, Stearinsäure und Ceresin.

Ueber marokkanisches Bienenwachs machte R. Kayser[3]) Mittheilungen. Bei seinen zahlreichen Untersuchungen von marokkanischem Wachs fand er dieselben Zahlen, wie beim europäischen Wachs, nur geht die Verseifung des marokkanischen Wachses mitunter etwas langsamer vor sich, als z. B. des deutschen Productes. Verfälschungen kamen mit Paraffin, Talg oder beiden Substanzen vor. Nach Mederer sind die Hauptproductionsorte für Wachs in Marokko: Alkazar, Mekinez und die Umgebung der Hauptstadt Fez. Ferner liefert Bienenwachs das Hinterland von Casablanca im Centrum des Landes, sowie die Umgebung von Marrakisch, wohin übrigens auch auf dem Karawanonwege Wachs aus den südlichen Provinzen, aus dem Sus gelangt.

Für Wachs italienischer Herkunft giebt A. Funaro[4]) in Livorno folgende Kennzahlen an: Dichte 0,961 bis 0,964, Flüssigkeitspunkt 63 bis 64,4° C., Säurezahl 21 bis 22, Verseifungszahl 91 bis 96, Refractionsindex 42 bis 45°. Verfasser behandelt ferner den Nachweis von Verfälschungen mit anderen Wachsarten, Fetten, Paraffin, Ozokerit, Harz, Stearinsäure etc.

Zur Frage der Bestimmung des Paraffins oder des Ceresins in Wachs etc. Durch Verseifen von Wachs nach der Hübl'schen Methode lässt sich die Anwesenheit von Paraffin oder Ceresin im Wachs feststellen; welches von beiden aber vorliegt, ist schwieriger zu constatiren. Bei der Verseifung

1) Chem. Ztg. 1898, S. 1019. 2) Ztschr. f. öffentl. Chemie 1899, S. 91. 3) ebenda 1898, S. 833. 4) L'Orosi 22, 109 bis 123.

mit alkoholischer Lauge nach Kohn werden bei Gegenwart von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zwei Schichten erhalten, die obere rührt von letzteren her. Aus dem Schmelzpunkt dieser will nun S. A. Ginsburg[1]) erkennen, ob Paraffin oder Ceresin vorliegt. Der Schmelzpunkt des letzteren liegt zwischen 60—65° und der des Paraffins über 70°, nach der russischen Pharmakopöe bei 74—80°.

Verfälschung von japanischem Wachs. L. Meyers Connor[2]) machte darauf aufmerksam, dass er in Proben von japanischem Wachs Verfälschungen mit über 20 % Stärke gefunden habe.

Weisses Wachs. Neuerdings soll, nach Mittheilung in der französischen Fachpresse, ein weisses Wachs im Handel vorkommen, welches beim Zusammenschmelzen mit gebleichtem Oele eine deutlich rosenrothe Färbung giebt. Als Ursache wird ein neues chemisches Verfahren beim Bleichen des Wachses angenommen[3]).

Zur Untersuchung des Ceresins. Nach den neuen zollamtlichen Vorschriften soll für die Unterscheidung des lediglich aus Ozokerit hergestellten Ceresins von dem mit Paraffin versetzten Ceresin der Tropfpunkt der Masse maassgebend sein. Liegt dieser über oder bei 66° C., so ist die Masse als lediglich aus Ozokerit hergestelltes Ceresin anzusprechen, liegt er dagegen unter 66°., so ist die Masse als mit Paraffin versetztes Ceresin zu behandeln. Der Tropfpunkt ist derjenige Wärmegrad, bei welchem ein an einem Glasstabe von 3 mm Dicke hängender Tropfen der zu untersuchenden Masse beim langsamen Erwärmen in einem nicht luftdicht verschlossenen, 30 mm weiten, 250 mm hohen Reagensglas abfällt. Für die Feststellung des Tropfpunktes ist das Reagensglas zu 4/5 in Wasser einzutauchen, dessen Wärme von Minute zu Minute um 1° C., zum Steigen zu bringen ist. Neben dem Glasstab ist das Thermometer in der Weise anzubringen, dass die Kugel in gleicher Höhe mit dem Tropfen 30 mm vom Boden des Glases sich befindet. Die Grösse des Tropfens ist bei der Herstellung durch etwa 10 mm tiefes Eintauchen des Stabes in die auf einem Wasserbade schmelzende Masse so zu bemessen, dass der erstarrende Tropfen unter der ebenen Endfläche des Stabes nahezu eine Halbkugel bildet. Zu dieser Bestimmung bemerkt D. Holde[4]) auf Grund eingehender Versuche, dass der Tropfpunkt Missdeutungen veranlassen kann, da man nämlich zahlreiche Mischungen von Ceresin und verschiedenen Paraffinen mit beliebigen Tropfpunkten bis erheblich über 66° C. herstellen kann. Ferner sind einige Fehlerquellen bei der Ausführung obigen Verfahrens zu beobachten, welche durch den Einfluss der Menge des auf den Glasstab gebrachten Ceresins bedingt sind oder durch die Dicke der Thermometerkugel, durch den Einfluss der Entfernung des Quecksilbergefässes von der Glaswand etc.

Zinnober in rothem Wachsstock fand Heinze[5]) 0,98 % = 0,845 % metallischen Quecksilbers. Es wurde vor dem Gebrauch solcher Wachsstöcke gewarnt, da sich beim Gebrauch derselben, wie Versuche bestätigten, Quecksilber verflüchtigt.

Zur Analyse von Rauchgasen und Leuchtgas. Schweflige und Schwefelsäure bestimmt H. Ost[6]) in Rauchgasen, indem er die Gase durch eine Zehnkugelröhre, die mit Wasser und 10 bis 20 cc 1/20-Normal-Jodlösung gefüllt ist, und durch 50 cc Normal-Natronlauge leitet. Um Jodverluste zu vermeiden, lässt er noch ein Gefäss mit 1/20-Normal-Thiosulfatlösung folgen. Aus der einen Hälfte der Jodlösung und der Thiosulfatlösung bestimmte er die schweflige Säure, aus der anderen nach Verdampfen des Jods die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Von der Natronlauge fällte er die eine Hälfte direct, die andere nach Oxydation mit Brom und Ansäuern mit Chlorbaryum. Nach

1) Farmaceft 1899, S. 563; d. Chem. Ztg. Rep. 1899, S. 256.
2) The Pharm. Era. 3) Ztschr. d. Allg. Oesterr. Apoth.-Ver.
4) Mittheil. königl. techn. Vers.-Anst. 1899, XVII, 103; d. Chem. Ztg. Rep. 1899, 273. 5) Jahresber. d. städt. Untersuchungsamtes Dresden 1898, S. 15. 6) Chem. Ztg. 1899, Rep. 129.



den Resultaten herrscht in den Rauchgasen die schweflige Säure vor. Aus dem hohen Schwefelsäuregehalte in der Natronlauge schliesst Verf. auf andere oxydirbare Schwefelverbindungen in den Rauchgasen. Die Gase entstammen der Mitte des Rauchkanals, unmittelbar hinter den Kesseln. — **Pfeiffer** verwirft zur Kohlenoxydbestimmung die Absorption mit Kupferchlorür und die Verbrennung des Wasserstoffs über Palladium, sondern giebt der Explosionsmethode den Vorzug. Zur Analyse dient die Bunte'sche Bürette, in dauernder Verbindung mit der Niveauflasche. Die Absorptionspipetten für Lauge und rauchende Schwefelsäure haben Trichteraufsätze zur Vermeidung des schädlichen Raumes. Zur Explosion dient eine Pipette mit Glashahn oben und unten. 20 cc Absorptionsgasrest werden mit einer ganzen Bürettenfüllung (110 cc) Luft zur Explosion gebracht. Die nach der Explosion sich ergebende Contraction c, das Volumen der Verbrennungskohlensäure, und das aus dem Stickstoffgehalt sich ergebende Gesammtvolumen V der brennbaren Bestandtheile dienen zur Berechnung der letzteren im Einzelnen, nach den Formeln: $CO = \frac{1}{3} CO_2 + V - \frac{2}{3} c$; $CH_4 = \frac{2}{3}(CO_2 + c) - V$; $H = V - CO_2$.

Vorschriften für Lieferung und Prüfung von Cement. Die in England neu gegründete Prüfungsstelle für Cement „The Cement Users Testing Association" versendet an ihre Kunden und sonstige die Prüfung von Cement beantragende Personen besondere Vorschriften für Lieferung und Prüfung von Cement. Dieselben lauten wie folgt:

Mahlfeinheit. Der Cement soll aus gut gesintertem Klinker hergestellt sein, und zwar ohne irgendwelche Zumischung von ungar gebranntem Material oder anderen Stoffen und soll durch ein Sieb mit 400 Maschen auf 1 qcm vollständig hindurchgehen und auf einem solchen mit 900 Maschen auf 1 qcm nicht mehr als 10 % Rückstand hinterlassen. Specifisches Gewicht. Dasselbe soll mindestens 3,15 betragen. Chemische Analyse. Der Cement soll höchstens enthalten $1\frac{1}{4}$ % Magnesia, 62 % Kalk, $1\frac{1}{4}$ % Schwefelsäure, 1 % Kohlensäure und 1 % Unlösliches. Zugfestigkeit. Aus Cement mit 20 % Wasserzusatz sollen Probekörper von nicht weniger als 10 qcm Querschnitt in einer Form ohne Einstampfen hergestellt werden; sie sollen in feuchter Luft von nicht unter 4,5° C. Wärme und dann unter Wasser von nicht unter 4,5° C. Wärme erhärten. Einige Proben sollen aus reinem Cement und andere aus 1 Th. Cement und 3 Th. trockenem Normalsand hergestellt werden. Die Zugfestigkeit des reinen Cementes soll betragen nach 7 Tagen 28 kg/qcm, nach 14 Tagen 35 kg/qcm, nach 28 Tagen 42 kg/qcm, diejenige des Mörtels: nach 7 Tagen 7,0 kg/qcm, nach 14 Tagen 10,5 kg/qcm, nach 28 Tagen 14,0 kg/qcm Kuchen aus reinem Cement, die mit 20 % Wasser angemacht sind und bis nach erfolgtem Abbinden an der Luft gelagert und dann 24 Stunden unter Wasser gelegen haben, sollen an der Oberfläche nicht rissig oder weich werden. Mit 20 % Wasser angemacht, soll der Cement in nicht weniger als 3 und nicht mehr als 7 Stunden abbinden. Alle Cemente sollen einen gleichmässigen Erhärtungsfortschritt zeigen. Biegefestigkeit. Prismen von 20 cm Länge und 5 qcm Querschnitt aus reinem Cement, mit 20 % Wasser angemacht, sollen nach 7tägiger Erhärtung unter Wasser eine Belastung von 34 kg tragen, ohne zu brechen. Hierbei liegt der Körper auf Schneiden bei 15 cm freier Länge auf und wird in der Mitte langsam stetig ansteigend belastet. Erwärmung. Eine Probe Cement soll kuchengerecht angemacht werden; wenn die Wärmeerhöhung während einer Stunde mehr als 3° C. beträgt, soll der Cement als nicht gebrauchsfähig angesehen werden. Raumbeständigkeit. Eine Probe des Cementes soll kuchengerecht angemacht und in eine Versuchsröhre gebracht werden. Wenn der Cement schwindet oder die Röhre auseinandersprengt, soll er nicht als gebrauchsfähig angesehen werden.

Zur Prüfung von Papier auf Anwesenheit metallschädlicher Substanzen

empfiehlt R. Kayser[1]) folgendes Verfahren. Von dem zu prüfenden Papier werden 3 Stücke, 20—30 cm, herausgeschnitten, je in der Mitte gefaltet, ein entsprechend grosses Stück Blattsilber (Klein Format Allersberg von J. C. Rau in Nürnberg) eingelegt und die drei offenen Ränder einmal gefalzt. Nun legt man die Papiere auf Bechergläser von etwa 9 cm Durchmesser und setzt sie zwei Stunden lang den Dämpfen von siedendem destillirtem Wasser aus. Bräunliche oder schwärzliche Flecken an der Unterseite der Silberfolie beweisen die Anwesenheit metallschädlicher Substanzen im Papier. War Russ vorhanden, so treten oft braunschwarze punktförmige Flecken auf, die von einem braunen Hofe umgeben sind. Verfärbungen der Ränder sind nicht zu beachten. Kayser fand, dass Steinkohlenruss, der erwiesenermaassen bei der Verarbeitung zufällig in ein Papier gelangte, dieses metallschädlich machte, während sämmtliche Rohmaterialien bei der vorherigen Untersuchung keine metallschädlichen Substanzen enthielten.

Prüfung des Pergamyn. Dieses Pergament-Ersatzpapier prüft man auf Fettdichtigkeit, wie Ferenczi[2]) berichtet, mittelst der sogen. „Blasenprobe" indem man das Papier waagerecht über die Spitze einer Kerzenflamme hält. Die Bildung vieler kleiner Blasen dicht nebeneinander, bevor das Papier zu brennen anfängt, ist hierbei ein Zeichen guter Beschaffenheit, d. h. für die Dichte der Papieroberfläche, weil die im Innern sich bildenden Wasserdämpfe nicht entweichen können und in Folge dessen Blasen bilden. Vom echten Pergamentpapier wird das Pergamyn durch die „Kauprobe" unterschieden. Letzteres giebt beim Zerkauen einen kurzen Faserbrei, echtes Pergamentpapier hingegen eine faserlose, zähe Masse.

Nachweis von Arsenik in Tapeten. Obgleich in Folge des Gesetzes vom 5. Juli 1887 im Deutschen Reiche keine arsenikhaltigen Tapeten angefertigt werden dürfen, so können doch importirte Tapeten, wie O. Rössler[3]) gefunden, Arsenik enthalten.

Nach folgender einfacher Methode, die den Bunsen'schen Flammenreactionen entlehnt ist, lässt sich der sichere Nachweis von Arsen leicht erbringen. Ein Stückchen (etwa 2 qcm) der Tapete wird aufgerollt und in eine feine Platinspirale geschoben, dann in den oberen Oxydationsraum der Bunsen'schen Flamme gebracht und die flüchtige arsenige Säure auf der Aussenseite einer glasirten, mit kaltem Wasser gefüllten Berliner Schale aufgefangen. Die arsenige Säure bildet auf der Unterseite einen kaum sichtbaren matten Anflug, welcher mit einem Tropfen salpetersaurer Silberlösung mit Hülfe eines Glasstabes überstrichen wird. Bläst man dann Luft über einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstöpsel darauf, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber, der sich in einem darauf gebrachten Tropfen Ammoniak auflöst. Diese Methode übertrifft an Einfachheit die Marsh'sche Probe und beansprucht trotz ihrer Genauigkeit nur wenige Minuten.

Zum Nachweis von Arsenik in Tapeten, Zeugstoffen und dgl. empfiehlt John[4]) folgendes, vermuthlich von G. Christel zuerst angewandtes Verfahren:

Man zerschneidet etwas Tapete oder Zeug in kleine Stückchen und erwärmt sie mit reiner verdünnter Salzsäure bis der Farbstoff gelöst erscheint. Die abgegossene Flüssigkeit erwärmt man mit einem blanken Kupferstreifen. Ist Arsen vorhanden so bildet sich auf dem Kupferblech ein grünschwarzer Anflug von Arsenkupfer. Zur Identificirung erhitzt man den mit Filtrirpapier abgetrockneten Kupferstreifen in einem trocknen Reagensrohr, be-

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, S. 43. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 52. 3) Arch. d. Pharm. 1899, 240.
4) Apoth.-Ztg. 1899, 280.

feuchtet das auftretende Sublimat von As_2O_3 mit Salzsäure und lässt einige Blasen H_2S eintreten, wodurch As_2S_3 gebildet wird. Man kann auch das Sublimat mit etwas Silbernitrat befeuchten und einen Hauch von Ammoniak darüber blasen, wodurch gelbes arsenigsaures Silber entsteht.

Ueber verschimmelte Tapeten; von H. R. Schmidt[1]).

Zum Nachweis von Pflanzenfasern in Polsterhaaren erwärmt Fischer[2]) 10 g des Polsterhaares mit Natronlauge von 8 %, wobei die Haare gelöst werden. Man wäscht die zurückgebliebenen Pflanzenfasern hintereinander mit Wasser, schwacher Salzsäure, Wasser, Alkohol, Aether, trocknet und wägt.

Bierglasbeschläge enthielten nach A. Lang[3]) Blei:

	Deckel	Knopf	Scharnier	Band
Maximum . . .	5,87	31,02	31,57	26,15 %
Minimum . . .	0,14	0,11	13,94	17,24 %,

nach Fischer[4]):

	Deckel	Beschläge
Maximum . . .	44,32	69,72 %
Minimum . . .	Spur	6,0 %.

Zinnfolien die zur Verpackung von Nahrungsmitteln dienten, enthielten nach einem Bericht über die Fälschungen, welche vom 1. 10. 1896 bis 30. 9. 1897 in den Vereinigten Staaten beobachtet worden sind, 45—85—89 % Blei. Französische grüne Bohnen, die meist in Krausen mit weiter Oeffnung verkauft werden, waren mit einer Folie abgeschlossen, die 93,5 % Blei enthielt[5]).

Bleihaltiges Kinderspielzeug und Loth. Einem Vortrage von Forster[6]) zu Plauen vor der Versammlung selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands zu Wiesbaden (1899) entnehmen wir folgende Angaben: Die Frage, ob hochprocentige bleihaltige Kinderspielwaaren Gesundheitsschädigungen herbeiführen können, ist durch Versuche von Jeserich und Stockmeier beantwortet worden. Nach diesen beiden Autoren geht von hochprocentigen Bleiwaaren bei zweistündiger Behandlung mit Speichel bei 37° nichts in Lösung. Daraus ist zu entnehmen, dass bleihaltiges Kinderspielzeug — entgegen der sonst geläufigen Ansicht — nicht schädlich ist. Eine Untersuchung des Lothes an Conservenbüchsen nimmt Forster nur dann vor, wenn im Innern der Büchsen soviel davon vorhanden ist, dass diese Menge zur quantitativen Bestimmung des Bleies ausreicht. Vom Aussenloth nimmt Forster niemals etwas zur Analyse. Enthält das aus dem Innern entnommene Loth aber mehr als 10 % Blei, so beanstandet Forster die betr. Büchse auf Grund des Gesetzes, da es für die gesundheitsschädliche Wirkung des Lothes gleichgültig ist, ob das Loth von Innen aufgetragen oder von Aussen eingedrungen ist.

Helios-Petroleum-Glühlicht besteht aus weissen Kugeln, welche die Leuchtkraft des Petroleums erhöhen sollen. Nach Reinsch[7]) sind die Kugeln weiter nichts als Naphthalin.

Flüssige Hamburger Masse, welche zum Anstrich der Wände des Lagers für Akkumulatoren benutzt wird, besteht nach Heinze[8]) aus 60 % Asphaltbitumen und 40 % Schwefelkohlenstoff.

---

1) Sitzungsber. d. phys.-med. Soc. Erlangen 1898, No. 30; Apoth.-Ztg. 1899, 638. 2) Jahresber. d. städt. Untersuchungsamtes Breslau 1898, S. 67. 3) Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1899, S. 451; d. Chem. Ztg. 1899, Rep. S. 264. 4) Jahresber. d. städt. Untersuchungsamtes Breslau 1898, S. 63. 5) Rev. internat. falsif. 12, S. 8. 6) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1899, 346. 7) Jahresber. d. städt. Untersuchungsamtes Altona 1898, S. 23. 8) Jahresber. d. städt. Untersuchungsamtes Dresden 1898, S. 16.

VII. Toxikologische Chemie.

Behandlung der zur chemischen Untersuchung einzureichenden Leichentheile. Durch ein Kreisschreiben der Direction des Innern wird sämmtlichen Aerzten des Cantons Bern zur Pflicht gemacht, bei gerichtlichen Autopsien, bei welchen voraussichtlich Leichentheile zur chemischen Untersuchung gelangen, während der Section von der Verwendung des Sublimats als Desinficiens abzusehen, um eine Verunreinigung mit Quecksilber zu verhüten. Ferner ist bei Verdacht auf Wurstgift das verdächtige Object (Wurst, Fleisch etc.), sowie die betreffenden Leichentheile sofort ohne jede vorherige Conservirung (Alkohol etc.) dem chemischen Experten mit äusserster Beschleunigung einzusenden[1]).

Ueber den Nachweis und die Bestimmung von Bromoform bei Vergiftungen hat A. Richaud[2]) eingehendere Untersuchungen angestellt. Als praktisches Verfahren schlägt der Verfasser vor, das Bromoform mit Wasserdampf überzutreiben und die Vorlage mit 75 bis 100 cc Wasser zu beschicken. Man fügt dann zu dem Destillat einige Stückchen Aetzkali zu und erwärmt gelinde 1 bis $1^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler. Hierbei wird nach der Gleichung $CHBr_3 + 3KOH = 3KBr + CO + 2H_2O$ Bromkalium gebildet, in welchem das Brom in üblicher Weise bestimmt und auf Bromoform umgerechnet wird. Falls bei der Destillation flüchtige Stoffe, die reducirend auf Silbernitrat wirken, welches bei der Brombestimmung Anwendung findet, mit übergegangen sind, dampft man die gewonnene Bromkaliumlösung zur Trockne ein, glüht schwach und führt dann erst die Brombestimmung aus.

Forensische Bestimmung von Chloralhydrat und Morphin. Bei der Untersuchung von Leichen auf deren Gehalt an Chloralhydrat und Morphin hatte Russwurm[3]) Gelegenheit, einige bemerkenswerthe Beobachtungen zu machen. So fiel ihm bei der quantitativen Bestimmung des Chloralhydrates, welche mit einem gewogenen Theile des Mageninhaltes ausgeführt wurde, die in der Litteratur nur wenig betonte Schwerflüchtigkeit des Medicamentes

1) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, 178. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1899, S. 232. 3) Pharm. Centralh. 1899, 36.

bei der Destillation mit Wasserdamdampf besonders auf. Nachdem etwa 100 cc aus dem sauren Mageninhalte überdestillirt waren, enthielt der Destillationsrückstand noch ganz beträchtliche Mengen Chloralhydrat, denn als er alkalisch gemacht und nochmals mit Wasserdampf behandelt wurde, gingen reichliche Mengen Chloroform über. Es ist desshalb in solchen Fällen, will man nicht mit allzu grossen Destillaten arbeiten, durchaus nöthig, auch alkalisch zu destilliren. Die vereinigten Chloralhydrat- und Chloroformlösungen wurden auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Aus einem aliquoten Theile dieser Flüssigkeit wurde das Chlor nach einer bekannten Methode durch Kochen am Rückflusskühler mit alkoholischer Kalilauge abgespalten. Nach vorheriger Neutralisation gaben zwei Titrationen mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung übereinstimmende Resultate. Durch die bei Leichenuntersuchungen übliche Methode zur Ermittelung des Morphins: Ausschütteln der ammoniakalischen Lösung mit warmem Amylalkohol, Durchschütteln der amylalkoholischen Lösung mit Salzsäure, Uebersättigen der so gewonnenen sauren wässerigen Flüssigkkeit mit Ammoniak und Ausschütteln dieser Flüssigkeit mit Chloroform, gewinnt man beim Verdampfen der letztgenannten Chloroformauszüge das Morphin nur in amorpher Form. Ein Umkrystallisiren ist in Anbetracht der damit verbundenen Verluste auf keinen Fall zulässig. Man kann nach Russwurm jedoch aus der Chloroformlösung das Morphin sehr leicht in Krystalllen durch Zusatz von überschüssigem Petroläther, in dem es ganz unlöslich ist, gewinnen. Zu dem Zwecke verdampft man das Chloroform in einem gewogenen Becherglase, bis die Lösung nur noch wenige Cubikcentimeter umfasst. Nach dem Erkalten fügt man 50 g Petroläther hinzu und stellt die Mischung 24 Stunden bedeckt bei Seite. Durch den Petroläther wird bei geringen Mengen Morphin eine Trübung, bei grösseren Mengen ein flockiger voluminöser Niederschlag erzeugt; in beiden Fällen erhält man beim Stehenlassen gut ausgebildete Krystalle, welche theils an den Gefässwandungen haften, theil am Boden des Gefässes liegen. Es gelingt nun unschwer, die Mutterlauge ohne Verlust an Krystallen abzugiessen. Die letzten Reste werden durch Verdunstenlassen an der Luft und darauffolgendes Erwärmen im Trockenschrank bei 80—90° entfernt.

Ein neues Reagens auf Alkaloïde und der Nachweis von Opium. Ein gegen mehrere Alkaloïde sehr empfindliches Reagens hat Mecke[1]) in einer Auflösung von 0,5 g seleniger Säure in 100 g conc. Schwefelsäure gefunden. Es eignet sich besonders zum Nachweise von Colchicin, Digitalin, Veratrin und vor allen Dingen der Opiumalkaloïde (Codeïn, Morphin, Narceïn, Narcotin, Papaverin, Thebaïn und Apomorphin), welche sich durch das Eintreten von blauen und violetten Färbungen mit Ausnahme von Thebaïn, das tieforange gefärbt wird, zu erkennen geben. Das neue Reagens übertrifft die gebräuchlichen Reagentien be-

1) Ztschr. f. öffentl. Chemie 1899, 351.



deutend an Empfindlichkeit, da z. B. noch 0,005 mg Morphin und Codeïn zur Reaction genügen. Für die Praxis ist es ferner von Vortheil, dass die Reactionen bereits in der Kälte auftreten, da beim Erhitzen mit Schwefelsäure durch die vorhandenen Verunreinigungen die Färbungen häufig verdeckt werden. Ferner beschäftigt sich Verf. mit dem gerichtlichen Nachweis von Opium und Morphin. Die Methode von Hilger und Küster hat ihm schlechte Resultate ergeben, da die Alkaloïde bereits aus der sauren, mit Gyps versetzten Masse in den Aether übergingen. Das Verfahren scheint zur Entfernung lästiger Extractivstoffe brauchbar zu sein, indem man die Masse gleich alkalisch macht, extrahirt, mit Chloroform nachwäscht, den Rückstand in weinsaurem Wasser löst, filtrirt und in üblicher Weise ausschüttelt. Zur weiteren Prüfung des Reagens wurden animalische und vegetabilische Speisereste gemischt und einerseits eine Abkochung von 4 g Mohnköpfen, andererseits 2 g officinelle Opiumtinctur zugesetzt und längere Zeit bei mässiger Wärme sich selbst überlassen. Dann wurde die Hälfte von Theil I nach der Methode von Hilger und Küster untersucht, wobei die Reaction mit dem Aetherrückstande aus der sauren Gypsmasse eintrat, nicht aber mit dem aus der alkalischen Masse. In der zweiten Hälfte von Theil I konnte nach der gewöhnlichen Methode Narcotin, Codeïn, Morphin nicht ermittelt werden. Theil II (mit 2 g Opiumtinctur) wurde nach 14 Tagen nach dem Ausschüttelverfahren untersucht. Es wurde wieder nur die Hälfte in Arbeit genommen. Nach Entfernung der aus saurer Lösung in den Aether übergehenden Stoffe, Zusatz von Natronlauge und Ausschütteln mit 20 cc Aether wurde aus 1 cc dieses Aethers (= 0,055 g Opium) ein Rückstand erhalten, der ohne weitere Reinigung sich mit dem Reagens tief olivengrün färbte. Die gewöhnlichen Reactionen versagten. In der zweiten und dritten Ausschüttelung konnte mit dem neuen Reagens sogar noch Codeïn nachgewiesen werden. Nach Zusatz von Chlorammonium wurde mit 20 cc Chloroform ausgeschüttelt. Das in 1 cc enthaltene Morphin gab sich durch das Reagens, und durch die Schwefel- und Salpetersäurereaction zu erkennen, in 0,1 cc nur noch mit dem neuen Reagens.

Ueber ein dem Aconitin ähnliches Leichenalkaloïd berichtete Mecke[1]). Der Körper ging aus alkalischer Lösung in Aether über und zeigte folgende Eigenschaften:

Phosphorwolframsäure: weisse Fällung. Phosphormolybdänsäure: gelbe Fällung. Jodjodkalium: braune Fällung. Gerbsäure: klar. Kaliumquecksilberjodid: schwache Trübung. Conc. Schwefelsäure: gelblich, beim Stehen rosa-violett, beim Erwärmen rothviolett. Verd. Schwefelsäure: farblos, beim Eindampfen violett. Phosphorsäure: wie verd. Schwefelsäure. Conc. Schwefelsäure und Bromwasser: unverändert. Conc. Schwefelsäure und Salpetersäure, gelblich. Conc. Schwefelsäure und Kaliumdichromat: unverändert. Mit Salpetersäure eingedampft: gelber Rückstand, der mit Kalilauge orange wird. Froehde's Reagens: grünlich, beim Erwärmen gelbbraun.

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1899, 204.



Nach dem Verhalten gegen Phosphorsäure, conc. und verd. Schwefelsäure müsste man auf Vorhandensein von Aconitin schliessen. Bei Controllversuchen mit Aconitin-Präparaten verschiedener Herkunft wurden mit den genannten Reagentien Violettfärbungen von anderer Nuance erhalten, sodass man annehmen musste, es läge ein durch Fäulniss entstandenes Ptomaïn vor. Auch aus dem bereits faulenden Harne der Leiche liess sich ein Körper isoliren, der mit Phosphorsäure ähnlich reagirte, aber ein beliebiger anderer Harn, der schon einige Tage gestanden hatte, lieferte dasselbe Resultat. Im Anschluss hierän weist Verf. darauf hin, dass Aconitin, wenigstens in geringer Menge, durch seine Reactionen nicht sicher nachgewiesen werden kann, wenn nicht ganz frisches Material zur Verarbeitung kommt, da sowohl die Violettfärbung mit Schwefelsäure als mit Phosphorsäure dem Aconitin nicht allein zukommen. Ebenso ist es mit Froehde's Reagens und der Brouardel-Boutmy'schen Reaction (Reduction von Ferricyankalium), gegen die sich verschiedene Aconitinpräparate verschieden verhalten.

Zum Nachweis von Solanin in Speisekartoffeln empfiehlt Bauer[1]) als ausserordentlich scharfes Reagens eine Lösung der Tellursäure in mässig verdünnter Schwefelsäure. Dieselbe erzeugt mit dem Alkaloïd auf dem Wasserbade gelinde erwärmt eine intensiv himbeerrothe Färbung, welche zwei bis drei Stunden bestehen bleibt. Mit bekannteren Alkaloïden wie Atropin, Morphin, Chinin u. s. w. tritt diese Reaction nicht ein. Nach dem Verfahren von G. Meyer[2]) konnten aus zwei Jahrgängen von gesunden, gekochten und nachher geschälten Kartoffeln je 0,02 bezw. 0,026 g des Alkaloïds pro 1 kg Kartoffeln isolirt werden.

Zur Strychninvergiftung der Vögel. Die hohe Widerstandskraft des Huhns gegen Nux vomica bezw. Strychnin ist schon lange bekannt. Falck[3]) hat nun entsprechende Versuche angestellt. Hühnern wurden täglich 20 mg Strychninnitrat in den Kropf eingeführt, bis jedes Thier 1 g erhalten hatte. Aus den entleerten Koth- und Harnmengen wurden ca. 80 mg, aus den einzelnen Organen zusammen ca. 20 mg des Giftes wieder erhalten. Etwa 90 % des eingeführten Strychninsalzes waren zerstört. Dasselbe wird demnach im Körper des Huhns relativ leicht zerstört bezw. in ungiftige Producte übergeführt.

Die Angaben Villiers, dass *die Zerstörung organischer Substanzen in der gerichtlich-chemischen Analyse* mit Hilfe von Salzsäure und Salpetersäure unter Zusatz einer Mangansalzlösung schneller von statten gehe, als bei Anwendung von Kaliumchlorat und Salzsäure, konnte C. Kippenberger[4]) nicht bestätigen. Villiers Vorschlag führte K. jedoch dazu, den Magansalzzusatz bei der Zerstörung mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure zu verwenden und hier ergiebt sich in der That ein ungleich schnellerer Verlauf der Oxydation als ohne den Manganzusatz. Als Mangan-

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 5. 2) Archiv f. exper. Path. u. Pharm. XXIII, 119, S. 361. 3) Centralbl. f. med. Wissensch. 1899, S. 401.
4) Ztschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genussm. 1898, S. 683.

verbindung wählt man am besten Mangansuperoxyd oder Manganchlorür. Mangansulfat dürfte weniger geeignet sein, da sich dadurch einzelne Theile der ev. vorhandenen Metallgifte zu unlöslichen Sulfaten (z. B. Sulfate des Bleies, Quecksilbers oder Silbers) umsetzen können und dadurch Unbequemlichkeiten in der weiteren Erledigung der Analyse ergeben. Das Mangansalz wirkt als Ueberträger des Oxydationskörpers — gleichsam als Condensator des stets im Ueberschusse vorhandenen Sauerstoffs, — indem sich zunächst Manganoxydsalz bildet, das dann in das beständigere Oxydulsalz zerfällt. Verf. empfiehlt den Mangansalzzusatz angelegentlichst und giebt eine Anleitung für den weiteren Untersuchungsgang, der von dem bei der Zerstörung nach Fresenius und Babo üblichen etwas abweicht; bezgl. desselben sei auf das Original verwiesen.

Ueber den Nachweis von Arsen auf biologischem Wege; von Abel[1]). Dass Schimmelpilze im Stande sind, aus Arsenverbindungen flüchtige, den spezifischen knoblauchartigen Arsengeruch besitzende As-Verbindungen zu entwickeln, ist eine seit Jahrzehnten bekannte Thatsache. Diese Eigenschaft bestimmter Schimmelpilze wurde zuerst 1892 durch Gosio zum Nachweis von Arsen benutzt. Verf. hat neuerdings mit Buttenberg Versuche angestellt, um mit Hülfe von Schimmelpilzculturen, namentlich mit solchen des Penicillium brevicaule, Arsen in verschiedenen Materialien nachzuweisen. Die Methode erwies sich als sehr brauchbar. Das zu untersuchende Material wurde in Erlenmeyerkolben mit zerkrümeltem Graubrot versetzt, sterilisirt, mit Pilzreincultur besät und bei 20—37° in den Brutschrank gebracht. Die Anwesenheit von Arsen verrieth sich durch die Entwickelung knoblauchartig riechender Gase. Aus Phosphor- und Antimonverbindungen etc. spalteten die Pilze keine derartig riechenden Stoffe ab. Noch 0,00001—0,000001 g As_2O_3 waren nachweisbar, auch bei Anwesenheit grosser Mengen von Arsenverbindungen versagte die Methode nicht. Der Nachweis von As gelang u. A. in Erde, Holz, Häuten, Leder, Papier, in den Organen mit Arsen vergifteter Thiere, im Mageninhalt, ferner in Urin und Haaren von Menschen, welche arsenhaltige Arzneien eingenommen hatten. Die Methode hat den Vortheil, dass mit ihrer Hülfe eine grosse Zahl von Objecten gleichzeitig untersucht werden kann; ihr einziger Mangel ist, dass sie nur annähernd die Menge des vorhandenen Arsens bestimmen lässt.

Ueber den Nachweis von Arsen auf biologischem Wege in Hautschuppen, Haaren, Schweiss und Urin; von W. Scholtz[2]). Ueber die Schicksale des Arsens im menschlichen Körper und die Art und Weise der Wirkung des Arsens sind wir noch recht wenig orientirt. Verf. hat es versucht, über die Ausscheidung des Arsens aus dem menschlichen Körper Aufklärung zu erhalten. Er untersuchte zunächst Hautschuppen von Psoriasiskranken, welch letztere eine Zeit lang Arsen bekommen hatten, im Marsh'-

1) Durch Berl. klin. Wochenschr. 1899, S. 440.
2) Berl. klin. Wochenschr. 1899, S. 913.

schen Apparate auf Arsen, ohne letzteres nachweisen zu können. Die Schuppen wurden dann nochmals untersucht und zwar mittelst Penicillium brevicaule auf biologischem Wege, indem einige Schuppen in Nähragar gebracht wurden, welcher schräg erstarren gelassen und dann mit dem Schimmelpilze geimpft wurde. Bereits nach 48 Stunden machte sich der charakteristische Knoblauchgeruch der Culturen bemerkbar. Auch in den Haaren der erwähnten Kranken konnte nach dieser Methode Arsen nachgewiesen werden. — Schliesslich wurden auch noch Urin, Schweiss und Speichel verschiedener Kranken, welche vor kürzerer oder längerer Zeit Arsen erhalten hatten, mittelst des Schimmelpilzes auf Arsen untersucht. Die genannten Sekrete wurden auf $^1/_{10}$ ihres Volumens eingedampft und hiervon entweder 1—2 cc mit etwa 5 cc Agar vermischt und zu Nährboden verwendet, oder eine kleine Menge auf eine junge, etwa 20 Stunden alte Penicilliumcultur aufgetropft. Urin und Schweiss eines Kranken, der in 6 Wochen etwa 0,5 g Arsen innerlich erhalten hatte und zwar die letzte Dosis 14 Tage vor der Untersuchung lieferten ein deutlich positives Ergebniss, während Urin und Speichel von 2 anderen Leuten, die 6—7 Wochen vor Anstellung der Versuche Arsen bekommen hatten, keine Reaction gaben. — Versuche mit Arsenlösung zeigten, dass sich mittelst Penicillium brevicaule noch $^1/_{200}$—$^1/_{500}$ mg As_2O_3 nachweisen liess.

Ueber das Verhalten des Arsens im Organismus sprach Heffter auf der Naturforscher-Versammlung in München. Nach Aufnahme von Arsen erfolgt die Ausscheidung durch den Harn bald rascher, bald langsamer. In einem Falle stellte H. es am 4. Tage noch fest, am 8. war es verschwunden. Hinsichtlich der Menge wurden von 3 Personen ausgeschieden von 19 mg per os aufgenommen: 1,6 mg, von 15 mg subcutan aufgenommen: 1,6 mg und von 15 mg per rectum aufgenommen: 0,3 mg; es wurden also höchstens 8—10 % ausgeschieden. Die wesentlich höheren Angaben früherer Autoren dürften dadurch zu erklären sein, dass die Ausscheidung des Arsens ansteigt, je länger die Einfuhr andauert, je mehr der Körper damit durchtränkt ist. Ein mehr oder minder grosser Theil erscheint in den Fäces wieder in Folge der Ausscheidung durch die Darmschleimhaut. Die Hauptmenge wird im Körper zurückgehalten und zwar hauptsächlich in der Leber, dann in den Haaren, ferner Haut und Blut. Wahrscheinlich geht das Arsen im Körper eine Verbindung mit einem Eiweisskörper ein[1]).

Wie lange kann Arsenik im Körper verweilen? von D. Scherbatscheff[2]). Der Frage, wie lange Arsenik im Körper verweilen kann, ist S. auf experimentellem Wege näher getreten. Die bisher hierüber in der Litteratur niedergelegten Angaben gehen ganz beträchtlich auseinander. Die Versuche wurden an Hunden ausgeführt, die das Gift per os oder subcutan erhielten. Verf. fand in Uebereinstimmung mit Brouardel und Pouchet, dass das Arsen länger im Körper verweilt, als von vielen Autoren angenommen wird. Am längsten ist es im Gehirn und in den Knochen nachweisbar. Bei Fütterung von 6 cg war es in diesen beiden Organen noch nach 120 Tagen zu finden, bei Eingabe von 9 cg in den Knochen noch nach 5 Monaten. Bei Verabreichung von 15 resp. 35 mg liess es sich nach 83 resp. 102 Tagen in keinem Organ mehr nachweisen, auch nicht in Spuren.

L. Hugounenq[3]) lieferte einen *Beitrag zu Toxikologie des Bleies: über die Diffusion des Metalles in die verschiedenen Organe.* Der Verf. hat in einem gerichtlichen Falle Dickdarm, Dünndarm, Leber, Gehirn, Lungen, Magen, Niere und Herz, welche einer Leiche entstammten, die schon mehrere Monate im Grabe gelegen hatte, auf Blei untersucht. Die genannten Organe wurden im einzelnen nach der Methode von Pouchet mit Kaliumbisulfat und rauchender Salpetersäure, Schwefelsäure und Kaliumnitrat behandelt, die

---

1) Berl. klin. Wochenschr. 1899, S. 886.
2) Annal. d'hygiène, durch D. med. Wochenschr. 1899, No. 26.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, S. 529.

hierdurch gewonnene Masse wurde mit Natronlauge neutralisirt und mit Wasser aufgenommen, in die Lösung wurde mehre Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das gewonnene Schwefelblei wurde wiederholt mit Salpetersäure eingedampft und die Lösung des Nitrates schliesslich im Riche'schen Apparat der Elektrolyse unterworfen. Bei der Bestimmung des Bleies durch Wägung des am positiven Pole ausgeschiedenen Bleisuperoxyds ergaben die einzelnen Organe folgende Procentzahlen: Dickdarm (mit Inhalt) 0,215, Dünndarm 0,043, Leber 0,005, Gehirn 0,0008; in Lungen, Magen und Niere waren nur Spuren von Blei vorhanden, im Herzen war kein Blei nachweisbar. Da Blyth bei zwei Arbeitern einer Bleiweissfabrik nach chronischer Bleivergiftung in der Leber 0,016—0,081 %, in den Nieren 0,003—0,058 und im Gehirn 0,072 bis 0,080 % Blei aufgefunden hat, so ist der Verf. der Ansicht, dass man durch Einzelbestimmung des Bleies in den verschiedenen Organen den Beweis liefern kann, ob eine chronische oder acute Vergiftung die Todesursache gewesen ist.

Zum Blutnachweis mit Hülfe der Guajakprobe, die neben der spektroskopischen Untersuchung bisweilen erwünscht ist, lieferte E. Schär [1]) neue Beobachtungen. Während es sich bei den Methoden anderer Autoren darum handelt, die fragliche Blutlösung mit alkoholischer Guajakharzlösung und sodann mit übertragbarem Sauerstoff (Wasserstoffhyperoxyd etc.) zu versetzen und die Bildung des sogenannten Guajakblaus zu beobachten, bezweckt die von Schär vorgeschlagene Methode die Herstellung einer haltbaren innigen Mischung des extrahirten Blutfarbstoffs mit Guajakharz, welche Mischung sich als corpus delicti beliebig lange aufbewahren lässt und jederzeit durch Contact mit einer sauerstoffübertragenden Flüssigkeit blau wird. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, dass die Lösung mit alkoholischer Guajakharzlösung (oder Guajakonsäurelösung) vermischt wird, wobei Harz und Blutfarbstoff ausfallen. Wird das Ausgefällte durch sog. gehärtete Filter abgetrennt, so wird auf der Filterfläche gleichzeitig Blutfarbstoff fixirt; die getrockneten Filter lassen sich lange aufbewahren. Ein davon abgetrenntes Stück genügt, um nach Befeuchten mit Weingeist beim Uebergiessen mit Hünefeld'scher Flüssigkeit intensive Bläuung zu erzeugen. Neuerdings empfiehlt Schär die zu prüfendenden Flecke mit etwas Essigsäure zu durchfeuchten und dann mit 70 %iger Chloralhydratlösung zu behandeln, worin sich der Blutfarbstoff löst, worauf man der Lösung ein gleiches Volumen einer Lösung von Guajakharz in 70 bis 75 %iger Chloralhydratlösung zusetzt. Ueberschichtet man nun die Lösung mit Hünefeld'scher Terpenthinöl-Lösung oder Wasserstoffsuperoxydlösung, so tritt bei Anwesenheit von Blut an der Berührungsfläche eine blaue Zone auf. Die durch Gegenwart anderer Körper bedingten Modificationen der Methode werden ebenfalls angegeben.

Haltbares Guajakblau als Reagens erhält man nach E. Schär [2]) auf folgende Weise: Man oxydirt mit chemisch reinem Bleisuperoxyd in Chloroformlösung und fällt den Farbstoff durch Filtriren

1) Arch. d. Pharm. Bd. 236, 1898, Heft 8.
2) Pharm. Zeitung 1899, No. 76.



in absoluten Aether. In diesem setzt sich der Farbstoff in reinem Zustande ab und ist nach dem Trocknen gegen Luft und Licht lange Zeit beständig. Es empfiehlt sich, immer eine Chloroformlösung dieses reinen Farbstoffes zu analytischen Zwecken zu verwenden, da eine solche ungleich beständiger ist, als die bisher gebräuchlichen alkoholischen Lösungen.

Schmelck[1]) hat das bereits früher beschriebene Ganther'sche Verfahren zum *Nachweis von Blutflecken auf Eisen- und Stahlgegenständen* einer Nachprüfung unterzogen und constatirt, dass das Wasserstoffsuperoxyd ein vorzügliches Reagens für den genannten Zweck ist. Tritt beim Betröpfeln eines vermuthlichen Blutfleckens mit H_2O_2 keine Schaumbildung ein, so ist jede fernere Prüfung auf Blut unnöthig. Die Reaction mit Guajaktinctur und die Darstellung von Haeminkrystallen vermag Schmelck für den in Rede stehenden Zweck nicht zu empfehlen.

Versuche über die Einwirkung von Formaldehyd auf Blutflecke stellte G. Tedeschini[2]) an und fand, dass die Flecken durch Formaldehyd auf ihrer Grundlage fixirt werden. Solche Blutflecken liefern nach einem Tage bis nach zwei Monaten, vielleicht auch nach längerer Zeit schöne grosse Häminkrystalle. Auch drei Monate alte Blutflecken, welche erst dann mit Formaldehyd behandelt wurden, gaben deutliche, wenn auch kleinere Häminkrystalle.

Zur Spektroskopie des Blutes weist V. Arnold[3]) auf die charakteristischen Veränderungen hin, welche das Hämatoporphyrin durch die Einwirkung von Brom erleidet. Eine rosenrothe Lösung von Hämatoporphyrin in Alkohol und Chloroform wird auf tropfenweisen Zusatz einer wässerigen Bromlösung schon nach dem zweiten bis dritten Tropfen schön rein violett. Das Spectrum der ersten Lösung ist: $\alpha = \lambda$ 598—587, $\beta = \lambda$ 576—569, $\gamma = \lambda$ 559—538. Das Spectrum der violetten Lösung: $\alpha_1 = \lambda$ 650—619, $\alpha = \lambda$ 598—587, $\gamma = \lambda$ 576—539, $\delta = \lambda$ 511—488. α_1 ist ein neu auftretendes intensiv dunkles Band. Wird die violette Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt, so wird sie stahlblau. Versetzt man sie mit Kalilauge, so wird sie braun. Auch von diesen Lösungen giebt Verfasser das spektroskopische Verhalten an.

Eine neue Methode zum *chemischen Nachweis von Kohlenoxydblut* brachte C. Ipsen[4]). Dieselbe beruht auf der verschiedenen Einwirkung der reducirenden Eigenschaft des Traubenzuckers auf kohlenoxydhaltiges und gewöhnliches Blut bei schwach alkalischer Reaction. In 2 Reagircylinder von gleichem Querschnitte giebt man 4—5 oder wenn genügend vorhanden 10 cc

1) Chem. Zt. 1899, 123.
2) Boll. chimic. farm. 1898, S. 642; d. Chem. Centralbl. 1898, II, S. 1289.
3) Centralbl. med. Wissensch. 1899, S. 465.
4) Vierteljahresschr. f. gerichtl. Chem. 1899, 18. 46.

des zu untersuchenden- und bezw. gewöhnlichen Bluts, versetzt beide Proben mit einigen Tropfen Alkalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction und dann mit einer Messerspitze voll fein pulverisirtem, reinem Traubenzucker. Man verschliesst mit Wattepfropfen, die man noch mit etwas verflüssigtem Paraffin übergiesst. — Nach dem Erstarren des letzteren schüttelt man die Röhrchen kräftig durch. Nach 4—5 Stunden sind die Farbenunterschiede in den beiden Röhrchen deutlich und scharf ausgeprägt. Kohlenoxydblut ist hierbei intensiv lichtkirschroth; gewöhnliches Blut erscheint dunkelschwarzroth. Im Laufe des ersten Tages werden die Farbenunterschiede noch prägnanter und erhalten sich wochenlang. Noch bei Mischungen von gewöhnlichem mit 16—12 % Kohlenoxydblut sind die Farbenunterschiede deutlich erkennbar.

Ueber das Verhalten und den Nachweis des Schwefelwasserstoffes im Blute hat Erich Meyer[1]) neue Untersuchungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Folgendem zusammengefasst: Der chemische Nachweis des Schwefelwasserstoffes im Blute ist empfindlicher als der spektroskopische. Der Schwefelwasserstoff befindet sich zunächst in der Blutflüssigkeit in lockerer Bindung oder absorbirt, leicht eliminirbar oder oxydirbar, und kann so zur Erzeugung der Vergiftung vollkommen genügen. Der Sulfhämoglobinstreifen wird bei Vergiftungen von Warmblütlern im Spectrum gefunden, wenn die Thiere eine sehr concentrirte Schwefelwasserstoffatmosphäre eingeathmet haben. Er ist dann bereits im Beginne der Vergiftung vorhanden und lässt sich in allen Stadien derselben, aber auch kurz' oder noch tagelang nach dem Tode nachweisen. Bei langsam verlaufender Vergiftung wird der Schwefelwasserstoff im Blute meist nicht mehr nachweisbar sein. Es ist möglich, dass das Sulfhämoglobin, im Beginne der rapiden Vergiftung bereits entstanden, nachträglich im Organismus durch reichliche Luftzufuhr (kräftiges Athmen) wieder zersetzt wird. Durch Salzsäure kann das Sulfhämoglobin in Hämatin und Schwefelwasserstoff gespalten werden. Die Bildung des Sulfhämoglobins ist abhängig von der Blutbeschaffenheit (Alkalescenz, Temperatur), sie tritt im Blute verschiedener Thiere verschieden intensiv auf.

Zur Erkennung der Spermaflecken auf mikrochemischem Wege; von C. Kippenberger[2]). Lecco theilt die Ansicht des Verf., dass Kreatinin diejenige Substanz ist, welche mit Jod in einer solchen Weise reagirt, dass deren Analogie mit dem im Sperma mit Jod reactionsfähigen Product oder Producten am meisten an Wahrscheinlichkeit gewinnen dürfte, nicht. Wie Kippenberger durch neue Versuche feststellte, reagirt eine schwach saure Kreatininlösung gegenüber der im Ueberschuss anzuwendenden jodkaliumarmen Jodlösung in der von ihm angegebenen Weise doch. Er versuchte ferner nach der von Lecco angegebenen Methode aus 10 g menschlichem Sperma Cholin zu isoliren, erhielt aber ein Product, dessen Untersuchung nicht mit Sicherheit die Anwesenheit von Cholin ergab. Nachdem Verf. aus Sperma verschiedene Xanthinbasen und ausserdem Kreatinin isolirt (qualitativ) und charakterisirt hat, auch gezeigt hat, dass diese

---

1) Arch. f. exper. Path. und Pharmakol. 1898, 325.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1899, S. 212.

Körper mit jodkaliumarmer Jodlösung krystallinische Verbindungen geben, hält er daran fest, dass sich bei der Jodreaction des Spermas unter Anwendung der erwähnten Jodlösung auch diese Körper ausscheiden. Ob und welche Art von Verbindung an der Reaction am meisten betheiligt ist, kann erst dann gesagt werden, wenn die Isolirung der im Sperma vorkommenden Base in reinem Zustande quantitativ erfolgt ist. Die Möglichkeit einer solchen Arbeit erscheint K. nach dem heutigen Stande der Chemie des Spermas ausgeschlossen.

Litteratur.

a. Zeitschriften.

1. Aerztlicher Centralanzeiger.
2. Aerztlicher Practiker.
3. Aerztliches Vereinsblatt.
4. Alumni-Report, Philadelphia College of Pharmacia.
5. Americ. Chemical Journal.
6. American Druggist and pharmaceutical Record.
7. Americ. Journal of Pharmacy.
8. The Analyst.
9. Annales de Pharmacie (Louvain).
10. Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann).
11. Annalen der Chemie (Liebig).
12. Annali di chimica e di Farmacologia.
13. Annales de chimie et de physique.
14. Apothekerzeitung mit Repertorium der Pharmacie.
15. Apothekerzeitung, süddeutsche.
16. Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
17. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
18. Archiv der Pharmacie.
19. Archiv für Hygiene.
20. Archiv for Pharmaci og teknisk Chemi med deres Grundvidenskaber.
21. Archives de Pharmacie.
22. Australasian Journal of Pharmacy.
23. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
24. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
25. Berichte der pharmaceutischen Gesellschaft.
26. Berliner klinische Wochenschrift.
27. Bolettino chimico-farmaceutico, (Milano).
28. Bolettino farmaceutico (Rom).
29. Botanische Zeitung.
30. British and Colonial Druggist.
31. British Medical Journal.
32. Bulletin commercial de la Pharmacie centrale de France.
33. Bulletin de la société chimique de Paris.
34. Bulletin de Pharmacie du Sud-Est (Montpellier).
35. Bulletin de la société royale de Pharmacie. Bruxelles.
36. Bulletin of Pharmacy.
37. Canadian pharmaceutical Journal.
38. Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde.
39. Centralblatt f. d. medicinischen Wissenschaften.
40. Centralhalle, pharmaceutische.
41. Chemical News.
42. Chemiker-Zeitung.
43. Chemiker und Drogist.
44. Chemisches Centralblatt.
45. Die Chemische Industrie.
46. Chemische Revue der Fett- und Harzindustrie.
47. Chemist and Druggist.
48. Comptes rendus.
49. Czasopemo towarzystwaapté Karck.
50. Deutsch-Amerik. Apoth.-Zeitung.
51. Deutsche botan. Monatsschrift.
52. Deutsche Chemiker Zeitung.
53. Deutsche Medicinal-Zeitung.
54. Deutsche Medicinische Wochenschrift.
55. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
56. Diarco medica farmaceutico.
57. Dingl. Polytech. Journal.
58. Druggists Bulletin.
59. Druggists Circular.
60. Farmacien.
61. Farmaceutisk Tidskrift.
62. Farmacista Italiano.

63. Flora.
64. Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene.
65. Fortschritte der Medicin.
66. Friedreich's Blätter f. gerichtl. Medicin.
67. Gazetta di Farmacia.
68. Gazetta chimica Italiana.
69. Giornale die Farmacia e di Chimica.
70. Gysgyázat (Budapest).
71. Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik.
72. Industrieblätter.
73. Journal de Pharmacia (Lissabon).
74. Journal der Pharmacie v. Elsass-Lothringen.
75. Journal de Pharmacie d'Anvers.
76. Journal de Pharmacie et de Chimie.
77. Journal de Pharmakologie.
78. Journal für practische Chemie.
79. Journal of the Society of chemical Industry.
80. Medicinisch-Chirurg. Rundschau.
81. Medicinische Neuigkeiten.
82. Milchzeitung.
83. Mittheilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten.
84. Monatshefte für Chemie.
85. Monatshefte für praktische Dermatologie.
86. Monementa pharmaceutico (Rom).
87. Moniteur de la Pharmacie belge.
88. Moniteur scientifique.
89. Moniteur petit de la Pharmacie (Paris).
90. Monthly Magazine of Pharmacy.
91. Münchener medic. Wochenschrift.
92. National Druggist (St. Louis).
93. Naturwissenschaftl. Rundschau.
94. Nederl. Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxikologie.
95. New Idea (Detroit).
96. Nouveaux remèdes (Paris).
97. Ny Pharmac. Tidning Kopenhagen.
98. L'Orosi.
99. Pacific Record.
100. Pharmaceutische Wochenschrift.
101. Pharmaceutic. Era.
102. Pharmaceutical Journal and Transactions.
103. Pharmaceutische Post.
104. Pharmaceutical Record.
105. Pharmaceutical Review.
106. Pharmac. Weekblad.
107. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.
108. Polytechnisches Notizblatt.
109. Proceedings of the American Pharmaceutical association.
110. Proceedings of the chemical Society (London).
111. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
112. Répertoire de Pharmacie.
113. Revue internationale des falsifications.
114. Revue Medico-thérapeutique.
115. Revue thérapeutique médico-chirurg.
116. Rundschau f. die Interessen der Pharmacie.
117. Schweizer. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie.
118. Le Stazioni sperimentale agrarie italiane.
119. Süddeutsche Apothekerzeitung.
120. Therapeutische Monatshefte.
121. L'Union pharmaceutique.
122. Veröffentl. des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
123. Vierteljahresschrift für gerichtl. Medicin.
124. Western Druggist (Chikago).
125. Wiadomosci farmaceutijezne (Warschau).
126. Wiener medicinische Blätter.
127. Wiener Med. Wochenschrift.
128. Wochenschrift für Brauerei.
129. Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins.
130. Zeitschrift für angew. Chemie.
131. Zeitschr. f. angew. Mikroskopie (Weimar).
132. Zeitschrift f. analytische Chemie.
133. Zeitschrift für anorgan. Chemie.
134. Zeitschr. f. Electrochemie.
135. Zeitschrift f. Hygiene und Infectionskrankheiten.
136. Zeitschr. f. Hygiene.
137. Zeitschr. f. Kohlensäureindustrie.
138. Zeitschr. f. Naturwissenschaften.
139. Zeitschrift für öffentliche Chemie.
140. Zeitschrift für physikalische Chemie.
141. Zeitschrift für physiologische Chemie.
142. Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.
143. Zeitung, pharmaceutische.
144. Zeitschrift für die Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln.

b. Einzelwerke.

(Wichtige Neuigkeiten auf dem Gebiete der pharmaceutischen Wissenschaften.)

Arnold, Prof. Dr. Carl, *Repetitorium der Chemie.* Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medicin wichtigen Verbindungen, sowie des D. A.-B. III. und anderer Pharmakopöen, namentlich zum Gebrauch für Mediciner und Pharmaceuten. 9. verbesserte und ergänzte Auflage. Hamburg 1899. Verlag von Leop. Voss. Preis 7 Mk.

Becker, Dr. Carl, *Handbuch der Medicinalgesetzgebung im Königreich Bayern.* Heft III. Apotheken, Arzneimittel und Gifte. Vollständige Sammlung der hierauf bezüglichen und gegenwärtig geltenden Reichs- und Landesgesetze, Verordnungen, Ministerialentschliessungen und oberpolizeilichen Vorschriften. München 1899. Verlag von J. F. Lehmann. Preis 10 Mk.

Behrens, Professor H. *Anleitung zur mikrochemischen Analyse.* Mit 96 Figuren im Text. 2te verbesserte und vermehrte Auflage. Hamburg und Leipzig, Leopold Voss. 1899. 6 Mk.

Bernthsen, Prof. Dr. A. *Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.* 7. Aufl. Bearbeitet in Gemeinschaft mit Prof. Dr. Eduard Buchner. Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1899. Gebunden 10,80 Mk.

Bersch, Dr. Wilhem. *Die moderne Chemie.* Eine Schilderung der chemischen Grossindustrie. Mit über 400 Abbildungen, darunter zahlreiche Vollbilder. In 30 Lieferungen à 50 Pf. A. Hartlebens Verlag, Wien.

Biechele, Dr. Max. *Die gesetzlichen Bestimmungen über das Apothekenwesen in Bayern.* Eine vollständige Sammlung aller reichs- und landesgesetzlichen Bestimmungen über das Apothekenwesen. 3. Aufl. Halle a. S. 1899, Verlag von C. A. Kämmerer u. Co.

Binz, Geh. Med.-Rath, Prof. Dr. C. *Receptsünden und ihre Folgen.* 2. Auflage. Berlin 1899, A. Hirschwald.

Blücher, H. *Die Luft, ihre Zusammensetzung und ihre Wirkungen sowie ihre technische Ausnutzung.* Mit 34 Abbildungen. Leipzig, O. Wigand. 1900. 6 Mk.

Blücher, H. *Gifte und Vergiftungen, sowie die erste Hülfe in Vergiftungsfällen.* Mit 7 Abbildgn. im Text und 4 Tafeln in Farbenlithographie. Verlag von Otto Wigand in Leipzig. Gebunden Preis 3 Mk.

Brotz, Dr. Rechtsanwalt. *Gesetze und Verordnungen, betreffend den Drogen-, Gift- und Farbenhandel ausserhalb der Apotheken,* unter besonderer Berücksichtigung des Königreichs Preussen. Berlin 1899, J. Guttentag. Cartonnirt 1,25 Mk.

Brühl, Prof. Jul. Wilh. in Gemeinschaft mit Eduard Hjelt und Ossian Aschan in Helsingfors. *Chemie der sechsgliederigen heterocyklischen Systeme.* Braunschweig 1899, F. Vieweg u. Sohn. 28 Mk. Geb. 29,50 Mk.

Cohn, Alfred J. *Indicators and Test-Papers.* Their Source, Preparation, Application and Tests for Sensitiveness. New-Vork 1899, Verlag von John Wiley u. Sons. Preis 2 Dollar.

Clouth, Franz. *Gummi, Guttapercha und Balata, ihr Ursprung und Vorkommen, ihre Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung.* Mit 45 Abbildungen, Karten und graphischen Darstellungen. Leipzig 1899, Verlag von B. Friedr. Voigt. Preis 7,50 Mk.

Dragendorff, Prof. Dr. med. et phil. Georg, *Die Heilmittel der verschiedenen Völker und Zeiten.* Ihre Anwendung, wesentlichen Bestandtheile und Geschichte. Stuttgart 1898, Verlag von Ferd. Enke.

Elsner, Dr. Fritz. *Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen.* 7. Aufl. Mit 182 Abbildgn. im Text und zahlreichen Tabellen. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1900. 14 Mk.

Erdmann, Prof. Dr. H.; Halle. *Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate.* Ein Leitfaden für den praktischen Unterricht in der anorganischen Chemie. 2. Auflage mit 15 Abbildungen im Text. Frankfurt a. M. 1899, H. Bechhold. Preis geb. 2,50 Mk.

Fischer, Dr. Ferdinand, Göttingen. *Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1898.* Jahrgang XLIV, der neuen Folge XXIX. Jahrgang. Leipzig, O. Wiegand 1899. 24 Mk.

Fischer, Dr. Bernhard. *Lehrbuch der Chemie für Pharmaceuten.* Mit besonderer Berücksichtigung der Vorbereitung zum Gehilfenexamen. Mit 105 in den Text gedruckten Holzschnitten. 4. vermehrte Auflage. Stuttgart, Ferd. Enke, 1900. 15 Mk.

Friedländer, Prof. Dr. Karl. *Mikroskopische Technik zum Gebrauche bei medicinischen und pathologisch-anatomischen Untersuchungen.* 6. vermehrte und verbesserte Auflage, bearbeitet von Prof. Dr. C. J. Eberth. Berlin 1900. Fischers Medicinische Buchhandlung. Preis 9 Mk.

Fritz, G. u. R., Medicinal-Drogen-Grosshandlung in Wien. *Die neueren Heilmittel, ihre Eigenschaften, Anwendung und Dosirung.*

Gildemeister, E. und Hoffmann, Fr. *Die ätherischen Oele.* Im Auftrage der Firma Schimmel u. Co., Leipzig bearbeitet. Mit vier Karten und zahlreichen Abbildungen. Berlin, Verlag von J. Springer. 1899.

Greshoff, M. *Mededeelingen uit 's lands plantentuin.* XXV. Tweede verslag van het onderzoek naar de plantenstoffen van Nederlandsch Indië. 'sGravenhage, H. Kolff. u. Co., 1898.

Green, J. Reynolds. *The soluble fermento and fermentation.* Cambridge, University Press 1899. 12 Mk.

Hagers Handbuch der pharmaceutischen Praxis für Apotheker, Aerzte, Drogisten und Medicinalbeamte. Unter Mitwirkung von Max Arnold, Chemnitz; G. Christ, Berlin; K. Dieterich, Helfenberg; Ed. Gildemeister, Leipzig; P. Janzen, Perleberg; C. Scriba, Darmstadt. Vollständig neu bearbeitet und herausgegeben von B. Fischer, Breslau und C. Hartwich, Zürich. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten. Erscheint in 20 Lieferungen à 2 Mk. Berlin 1899, J. Springer.

Hager, Dr. Hermann. *Das Mikroskop und seine Anwendung.* Leitfaden bei mikroskopischen Untersuchungen für Apotheker, Aerzte, Medicinalbeamten, Techniker, Gewerbetreibende u. s. w. vollständig umgearbeitet und neu herausgegeben von Prof. Dr. Carl Mez. 8. stark vermehrte Auflage mit 326 in den Text gedruckten Figuren. Berlin 1899, Verlag von J. Springer. Preis 7 Mk.

Hilger, A. *Bericht über die 17. Versammlung der Freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Speyer am 2. und 3. Sept. 1898.* Sonderabdruck aus der Zeitschrift für Untersuchungen der Nahrungs- und Genussmittel 1899. Heft 1. Berlin, J. Springer, 1899.

Husemann, Prof. Dr. Th. *Die Kölnischen Pharmakopöen und ihre Verfasser.* Sonderabdruck aus der Apothekerzeitung 1899. Berlin, Druck von Denter und Nikolas. Neue Friedrichstr. 43.

Jehn, Dr. C. *Tabellarisches Repetitorium der Chemie und Pharmakognosie.* 9. verbesserte und vermehrte Auflage. Leipzig, E. Günther's Verlag, 1899. 2 Mk.

Klimont, Dr. J. M. in Wien. *Die synthetischen und isolirten Aromatica.* Leipzig, Verlag von Eduard Baldanus (Baldanus und Mahraun), 1899. 6 Mk.

Köhler, Dr. Joh. Aug. Ernst. *Zur Geschichte des ehemaligen Laborantenwesens im westlichen Erzgebirge.* Schneeberg 1898, Goedsche'sche Buchhandlung.

Kunkel, Professor A. J., Würzburg. *Handbuch der Toxicologie.* Erste Hälfte. Jena, G. Fischer, 1899. 12 Mk.

Lassar-Cohn, Prof. Dr. in Königsberg i. Pr. *Einführung in die Chemie in leichtfasslicher Form.* Mit 58 Abbildungen im Text. Hamburg u. Leipzig, Leopold Voss, 1899. 4 Mk.

van Ledden-Hulsebosch, M. L. A. *Makro- und mikroskopische Diagnostik der menschlichen Exkremente.* Mit 255 naturgetreuen Abbildungen auf 43 Tafeln in Lichtdruck. Berlin 1899. Verlag von Jul. Springer. Preis 30 Mk.

Lehmann, Prof. Dr. K. B. und Neumann, Dr. phil. et med. R. V. *Atlas und Grundriss der Bakteriologie und Lehrbuch der speciellen bacteriologischen Diagnostik.* 2. Aufl. München, J. F. Lehmann. Geb. 16 Mk.

Levin, Professor Dr. Wilhelm. *Methodischer Leitfaden für den Anfangsunterricht in der Chemie unter Berücksichtigung der Mineralogie.* Mit 92 Abbildungen. 3. verbesserte Auflage. Berlin, O. Salle 1899. 2 Mk.

Liesegang, R. E. *Photographische Chemie, in allgemein verständlicher Darstellung.* 2. Aufl. Düsseldorf 1899. Preis 2,50 Mk.

Lunge, Prof. Dr. Georg. *Chemische Untersuchungsmethoden.* Mit Benutzung der früheren von Dr. Friedrich Bökmann bearbeiteten Auflagen unter Mitwirkung zahlreicher, hervorragender Fachmänner. I. Bd. 146 Abbildgn. 4. vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Berlin 1899, Verlag von Jul. Springer. Preis 16 Mk.

Luther, Dr. R. *Die chemischen Vorgänge in der Photographie.* Sechs Vorträge, Halle a. S., W. Knapp, 1899.

Medicus, Prof. Dr. Ludwig. *Practicum für Pharmaceuten.* Analytische Uebungen und Präparate im Anschlusse an die „Einleitung in die chemische Analyse" von demselben. Tübingen 1899, H. Laupp'sche Buchhandlung. Preis 5 Mk.

Meister, Lucius und Brüning, Farbwerke, Höchst a. M. *Pharmaceutische Präparate.* Frankfurt a. M., 1899.

Merck, E., Darmstadt. *Bericht über das Jahr 1898,* herausgegeben im Januar 1899.

Meyer, Prof. Dr. Arthur. *Erstes mikroskopisches Practicum.* Mit 29 Abbildungen, Verlag von Gustav Fischer. Jena 1898. Preis geb. 3 Mk.

Meyer, Rich., Professor. *Jahrbuch der Chemie.* Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. VIII. Jahrgang 1898. Braunschweig 1899, F. Vieweg und Sohn. Preis: Leinwand geb. 15 Mk. Halbfranz. geb. 16 Mk.

Miethe, Dr. A. *Grundzüge der Photographie.* II. Auflage. W. Knopp, Halle a. S., 1899. Preis 6 Mk.

Nernst, Professor Dr. Walther. *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik.* II. Auflage. Stuttgart 1898, Ferd. Enke's Verlag.

Paschki, Dr. Heinr. *Agenda therapeutica. Neuere Arzneimittel und Arzneiverordnungen.* Wien 1899, Selbstverlag.

Peters, San.-Rath Dr. *Die neuesten Arzneimittel und ihre Dosirung, inclusive Serum und Organtherapie in alphabetischer Reihenfolge.* Für Aerzte und Apotheker. Leipzig und Wien, 1899. Verlag von Frz. Deuticke. Preis 2 Mk.

Pfeiffer, Prof. R. *Typhusepidemieen und Trinkwasser;* mit einem Plan, einer Kurve und zwei Abbildungen im Text. Verlag von Gustav Fischer, Jena 1898. Preis 2 Mk.

Remsen, Prof. Dr. Ira. *Anorganische Chemie.* Nach der zweiten Auflage des Originalwerkes mit Einwilligung des Verfassers bearbeitet von Dr. Karl Seubert, o. Professor der anorg. und analyt. Chemie an der Technischen Hochschule in Hannover. Tübingen 1899, Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Richter, M. M., *Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.* 2. Aufl. der Tabellen der Kohlenstoffverbindungen nach deren empirischer Zusammensetzung geordnet. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1899. Jede Lieferung 1,80 Mk.

Rupp, Professor Gustav, *Anleitung zur Probeentnahme von Nahrungs- und Genussmitteln sowie Gebrauchsgegenständen zum Zwecke der chemischen und mikroskopischen Untersuchung.* Karlsruhe 1899. F. Gutsch 0,60 Mk.

Sadebeck, Prof. Dr. R. *Die Kulturgewächse der deutschen Kolonien und ihre Erzeugnisse.* Gustav Fischer, Jena. Preis broschirt 10 Mk.

Schelenz, Hermann. *Frauen im Reiche Aeskulaps.* Ein Versuch zur Geschichte der Frau in der Medicin und Pharmacie unter Bezug auf die Zukunft der modernen Aerztinnen und Apothekerinnen. Leipzig 1899, E. Günthers Verlag. 1,50 Mk.

Schelenz, Hermann. *Pharmakognostische Karte für die Arzneibücher Europas und der vereinigten Staaten von Amerika.* 2. Aufl. Preis 2,50 Mk. Wien und Leipzig, G. Freytag und Berndt.

Schlickums Ausbildung des Apothekerlehrlings und seine Vorbereitung zum Gehilfenexamen. Neunte mit Rücksicht auf die neuesten Anforderungen gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. Herausgegeben von Dr. C. Gänge, Docent der Physik (Jena) Dr. C. Jehn, Apotheker (Geseke) und R. Schlickum, Apotheker (Winningen). Leipzig, Ernst Günthers Verlag.

Kurzes Repetitorium der organischen Chemie. Speciell für das Bedürfniss des Mediciners und Pharmaceuten bearbeitet. 2. Auflage. 1899. 227 Seiten. Augsburg, B. Schmid'sche Verlagsbuchhandlung. Preis 2 Mk.

Springfeld, Dr. *Die Rechte und Pflichten der Drogisten und Arzneimittelhändler, für Drogisten, Fabrikanten, Medicinal- und Verwaltungsbeamte.* Berlin 1900, Verlag von Richard Schoetz. Preis 18 Mk.

Stich, Dr. Conrad. *Mittheilungen über einige während des Jahres 1898 im analytischen Laboratorium der Krankenhausapotheke in Leipzig ausgeführte Arbeiten.* Leipzig 1899, Druck von Hesse und Becker.

Tappeiner, Prof. Dr. H. *Lehrbuch der Arzneimittellehre und Arzneiverordnungslehre.* Unter besonderer Berücksichtigung der deutschen und österreichischen Pharmakopöe. 3. Aufl. Leipzig, 1899, Verlag von F. C. W. Vogel. Preis 7 Mk.

Thoms, Prof. Dr. Hermann, *Einführung in die praktische Nahrungsmittelchemie.* Mit einem Anhange, Botanisch-mikroskopischer Theil von Dr. Ernst Gilg Mit 115 Abbildungen. Leipzig, S. Hirzel, 1899. 9 Mk. (geb.).

Thoms, Prof. Dr. H. und Holfert, Dr. J. *Schule der Pharmacie,* Theil V: *Waarenkunde.* Mit 194 in den Text gedruckten Abbildungen. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. Berlin 1899, Verlag von Jul. Springer. Preis 6 Mk.

Treadwell, Prof. Dr. F. P. *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie,* in zwei Bänden. I. Bd. Qualitative Analyse. Mit 14 Abbildungen und 1 Spektraltafel. Leipzig 1899, Verlag von Franz Deuticke. Preis 8 Mk.

Valenta, Eduard, Professor für Photochemie in Wien. *Photographische Chemie und Chemikalienkunde, mit Berücksichtigung der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe.* II. Theil: Organische Chemie. Halle a. S. 1899, W. Knapp. Preis 8 Mk. (I. Theil 6 Mk.)

Vaubel, Dr. phil. Wilh. *Stereochemische Forschungen.* Bd. 1. Heft 2. M. Rieger'sche Universitätsbuchhandlung (G. Himmer). 3 Mk.

Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das deutsche Reich. Ein Entwurf, festgestellt nach den Beschlüssen der auf Anregung des kaiserl. Gesundheitsamtes einberufenen Commission deutscher Nahrungsmittelchemiker. Heft II. Berlin 1899, Verlag von J. Springer. Preis 5 Mk.

v. Waldheim, Max, Dr. et Mag. pharm. *Pharmaceutisches Lexikon.* Ein Hifls- und Nachschlagebuch für Apotheker, Aerzte, Chemiker und Naturkenner. Das Werk erscheint in 20 Lieferungen à 50 Pf. A. Hartlebens Verlag in Wien, 1899.

Wehmer, Dr. R. *Jahresbericht über die Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiete der Hygiene* Jahrgang 1897. Braunschweig 1898, Verlag von F. Vieweg u. Sohn.

---

c. Kritik.

C. Arnold, *Repetitorium der Chemie,* für Mediciner und Pharmaceuten. Das bekannte Hülfsbuch des Prof. Dr. C. Arnold in Hannover liegt, nachdem 1897 die achte Auflage erschienen ist, im Jahre 1899 in 9. Auflage vor, wohl der beste Beweis der Beliebtheit, welcher sich das Werk in betheiligten Kreisen erfreut.

Quantitative chemische Analyse. Gewichtsanalyse, Maassanalyse und physiologisch-chemische Bestimmungen. Zum Gebrauch in chemischen Laboratorien. Von Dr. Wilhelm Autenrieth, Privatdocent an der Universität Freiburg i. B. Mit 15 Abbildungen im Text. Freiburg i. B., Leipzig und Tübingen, Verlag von J. C. B. Mohr (Paul Siebeck) 1899.

Das Werk hat besonders den Zweck, die zwischen den bekannten kleinen Anleitungen zur quantitativen Analyse und den ausführlichen, das ganze Gebiet erschöpfenden Werken bestehende Lücke auszufüllen und namentlich als Arbeitsbuch für das Laboratorium zu dienen. Der dritte Theil des Buches, physiologisch chemische Bestimmungen, trägt sehr dazu bei, den Werth desselben namentlich für Apotheker zu erhöhen.

Von dem gleichen Verfasser sind in den letzten Jahren zwei Werke erschienen, deren Benutzung gleich dem Obigen sehr empfohlen werden kann:

1) *Qualitative chemische Analyse* von W. Autenrieth. Freiburg und Leipzig 1897. 3,40 Mk.

2) *Kurze Anleitung zur Auffindung der Gifte und stark wirkenden Arzneistoffe* von Dr. W. Autenrieth. 2. Auflage. Freiburg und Leipzig 1897. 2,80 Mk.

Geschichte der Pharmacie. Unter Mitwirkung angesehener Historiker und Fachgenossen herausgegeben von Dr. G. Berendes, Apotheker, Leipzig. Ernst Günthers Verlag, 1898.

Das Werk, von dem seither nur die 1. Lfg. vorliegt, kann allen Fachgenossen als angenehme und belehrende Lectüre empfohlen werden.

Mededeelingen uit 's lands plantentuin XXXI. Nadere Resultaten van het door Dr. W. G. Boorsma verrichte ondersoek naar de plantenstoffen van Nederlandsch-Indie. Batavia. G. Kolff & Co., 1899.

Der Bericht enthält in holländischer Sprache eine ausführliche Beschreibung der Untersuchungsergebnisse einer grossen Anzahl in Buitenzorg kultivirter Pflanzen, welche theils von Plugge, theils vom Verf. gefunden wurden. Die hauptsächlichsten Ergebnisse sind zum Schluss noch einmal in deutscher Sprache kurz zusammengefasst.

Praxis der Harnanalyse. Anleitung zur chemischen Untersuchung des Harns. Nebst einem Anhang „Analyse des Mageninhaltes" von Prof. Dr. Lassar-Cohn. 2. Auflage. Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Voss, 1898.

Das kleine Werk enthält in übersichtlicher Zusammenstellung das, was zur Untersuchung häufig vorkommender pathologischer Harne sowie des Mageninhaltes zu wissen nothwendig ist und giebt zugleich Anleitung zur Zusammensetzung künstlicher Harnproben für Uebungszwecke.

Die Fabrikation der künstlichen Mineralwässer und anderer moussirender Getränke von Dr. B. Hirsch und Dr. P. Siedler. Mit 103 Abbildungen. Dritte neu bearbeitete Auflage. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, 1897.

Die dritte Auflage dieses für Mineralwasserfabrikanten unentbehrlichen Werkes bietet gegenüber der zweiten Auflage ganz bedeutende Neuerungen, welche eine Folge der immer weitere Verbreitung findenden Verwendung

der flüssigen Kohlensäure sind. Neu aufgenommen sind auch Anweisungen zur chemischen und bakteriologischen Untersuchung des Wassers, sowie die einschlägigen gesetzlichen Bestimmungen.

Reagentien für specielle chemische und pharmaceutische Zwecke. Nach den Namen der Autoren geordnet von Ferdinand Jean und G. Mercier. Autorisirte Uebersetzung aus dem Französischen von Dr. P. Duden. Weimar, Verlag von Carl Steinert, 1897.

Das kleine Werkchen enthält über 400 Specialreagentien alphabetisch nach dem Namen der Autoren sowie auch nach den nachzuweisenden Stoffen geordnet und kann neben dem ähnlichen in der Pharm.-Centralhalle erschienenen Verzeichniss jedem Apotheker und Chemiker empfohlen werden.

Étude historique, chimique et pharmacologique des principales praeparations organothérapiques par Ernest Lepinois. Paris, Rue de la Feuillade 7, Chez l'auteur. 1899.

Das Werk bietet in erster Linie eine Uebersicht der geschichtlichen Entwickelung der Organo-Therapie.

Ueber physikalisch-chemische Eigenschaften des Chloralhydrats und deren Verwerthung in pharmaceutisch-chemischer Richtung. Inaugural-Dissertation von Richard Manch. Strassburg i. E., Buchdruckerei C. & J. Goeller, Magdalenengasse 20. 1898.

Der Verfasser hat das eminente Lösungsvermögen concentrirter wässeriger Chloralhydratlösungen organischen und anorganischen Körpern gegenüber studiert und hat festgestellt, dass sich diese Eigenschaft in ausserordentlich vielen Fällen zu pharmaceutisch-chemischen Untersuchungen verwerthen lässt.

Practicum für Pharmaceuten. Analytische Uebungen und Präparate im Anschlusse an die „Einleitung in die chemische Analyse“ zusammengestellt von Dr. Ludwig Medicus, Professor an der Universität Würzburg. Tübingen 1899. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Wie der Titel schon erkennen lässt, hat das Buch hauptsächlich den Zweck, die Studierenden der Pharmacie im Laboratorium bei analytischen und präparativen Arbeiten zu unterstützen.

Winke für die pharmaceutische Receptur von A. Roderfeld, Apotheker. Leipzig, Ernst Günther's Verlag, 1898.

Das Werkchen ist nicht nur dazu angethan, den angehenden Receptar in seinen Arbeiten zu unterstützen, sondern bietet auch den erfahrenen Fachgenossen namentlich in Bezug auf seltener vorkommende Arbeiten manches Wissenswerthe.

Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genussmittel, mit besonderer Berücksichtigung der mikroskopischen Untersuchung auf ihre Echtheit, ihre Verunreinigungen und Verfälschungen von Dr. A. E. Vogl, K. K. Hofrath und o. ö. Professor an der Wiener Universität. Mit zahlreichen Holzschnitten. Wien und Leipzig, Urban & Schwarzenberg, 1899. 9 Lieferungen im Gesammtumfange von 36 Bogen. Preis pro Lieferung 2 Mk.

Pharmaceutisches Lexikon, verfasst von Doct. et mag. pharm. Max von Waldheim. Ein Hilfs- und Nachschlagebuch für Apotheker, Aerzte, Chemiker und Naturkenner. In 20 Lieferungen zu 50 Pf. A. Hartlebens Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Das Werk bietet in gedrängter Kürze eine Fülle für Apotheker wissenswerther Thatsachen und giebt wohl fast auf jede in der Praxis an denselben herantretende Frage Auskunft, sodass es fast geeignet ist, eine ganze pharmaceutische Bibliothek zu ersetzen.

Vorschriften zu in Hamburg gebräuchlichen Arzneimitteln, welche in die Pharmacopoea Germanica ed. III und deren Nachtrag nicht aufgenommen sind. Hamburg 1898, Gedruckt bei Lütcke & Wulff. E. H. Senats-Buchdruckern.

Diese vom Hamburger Medicinalcollegium herausgegebenen Vorschriften werden auch manchem Apotheker ausserhalb Hamburgs willkommen sein.

Autoren-Register.

Sach-Register.

A.

C.

F.

G.

I.

M.

Q.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.

